

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté des Sciences Appliquées
Département de Génie chimique

VALORISATION ET CONVERSION DE L'HUILE DE TALL
EN LUBRIFIANT BIODÉGRADABLE

Mémoire de maîtrise ès sciences appliquées
Spécialité: Génie chimique

Sherbrooke, (PQ) Canada

Djaouida TAKOUK
novembre 1996

RÉSUMÉ

L'objectif de notre travail est de voir la possibilité de convertir les acides gras du tall oil en ester ayant les propriétés d'un fluide hydraulique de grade 32 et 46. Le tall oil raffiné est constitué d'acides gras, majoritairement d'acide oléique et linoléique, d'acides résiniques de type abiétique et d'insaponifiables. Lesdits acides ne possèdent pas les mêmes caractéristiques. Après avoir procédé à l'analyse préliminaire des acides gras, nous avons constaté une bonne viscosité, un indice de viscosité très élevé ainsi qu'un bon point d'éclair et point de feu. En plus de ces propriétés, les acides gras possèdent un bon pouvoir lubrifiant. Pour cette raison, notre recherche a été basée sur les acides gras du tall oil (TOFA) purs à 93%. En établissant un seuil maximal de température, qui est de 180°C, nous avons favorisé la réaction d'estérification des acides gras sans aucune réaction des acides résiniques. Ces derniers ont été neutralisés dans la phase de purification des produits et éliminés sous forme de sels.

L'originalité de ce travail est basée sur le fait qu'aucune étude de ce genre n'a été effectuée sur le tall oil brut, ou même sur les TOFA. Les travaux qui ont été effectués ont été à partir des produits plus raffinés issus de la dimérisation des acides gras du tall oil, comme les acides dimères, l'acide stéarique et isostéarique.

Le travail a été divisé en deux parties; la première est une étude cinétique de la réaction des acides gras du tall oil avec l'isobutanol, et la deuxième est l'étude rhéologique des esters obtenus à partir des différents types d'alcools utilisés (des monoalcools, un diol et des polyols). Dans l'étude cinétique, nous avons calculé le taux de conversion, la constante de la réaction catalysée et non catalysée ainsi que l'effet de la température et de la concentration du catalyseur sur la conversion. L'étude rhéologique a été basée sur l'effet de la structure des alcools sur les propriétés physico-chimiques des esters. Les polyesters obtenus à partir des polyols, notamment à partir du triméthylolpropane, ont les propriétés recherchées de viscosité, d'indice de viscosité et d'indice d'acide. Le compromis d'un indice de viscosité élevé et d'un point d'écoulement bas est réalisé, contrairement aux huiles minérales où ceci n'est réalisé qu'après ajout d'additifs. Cette valorisation pourrait être très intéressante du point de vue disponibilité et coût des acides gras du tall oil.

REMERCIEMENTS

Ce travail est dédié à la mémoire de mon directeur de thèse, Pierre Vidal, qui consacra ses dernières énergies à la correction intégrale du texte en dépit du mal qui l'emporta quelques jours plus tard.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon professeur Esteban Chornet, d'abord de m'avoir accueilli dans le groupe de recherche sur les procédés et technologies de conversion (GRPTC), ensuite pour toute la confiance qu'il a manifestée à mon égard et à la latitude qu'il m'a laissée pour la réalisation de ce travail. Pour ses encouragements et son soutien financier, je dis simplement merci.

Monsieur le professeur Peter Jones, Directeur du département de génie chimique, en m'accueillant dans son département, m'a permis d'effectuer ces recherches. Je le pris de bien vouloir trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Je ne saurais oublier la part de travail qui revient au personnel de Prolab qui ont matérialisé cet ouvrage.

Je remercie Monsieur Richard Plante, représentant de la compagnie Hercules Canada, de m'avoir fourni les matériaux de base pour ma recherche, et pour s'être déplacé pour m'offrir ses connaissances.

À tous les membres du GRPTC et du département de génie chimique, j'adresse mes sincères remerciements pour l'atmosphère amicale et chaleureuse en particulier à mesdames Eva Capek, Danielle Poirier, et Denis Turcotte, qu'ils trouvent ici le témoignage de ma sincère gratitude.

Enfin, je dédie ce mémoire à toute ma famille en Algérie, mon époux et mes enfants pour leur compréhension et leur patience.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
1. INTRODUCTION	1
2. SYTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE	3
2.1 Production du tall oil	3
2.2 Distillation du tall oil	6
2.2.1 Distillation simple	7
2.2.2 Distillation fractionnée	7
2.3 Traitement chimique du tall oil	8
2.4 Chimie du tall oil	9
2.4.1 Les acides gras	9
2.4.2 Les acides résiniques	12
2.5 Propriétés physico-chimiques	15
2.6 Les lubrifiants du tall oil	16
2.7 Les esters lubrifiants	18
2.7.1 Préparation des lubrifiants d'acides dibasiques	19
2.7.2 Propriétés physiques des esters dibasiques	21
2.7.3 Préparation des lubrifiants de néopentylpolyols	24
2.7.4 Propriétés des esters de néopentylpolyols	25
2.8 Méthodes analytiques de détermination de la structure des lubrifiants	26
2.9 Le potentiel d'application des lubrifiants synthétiques	28
2.10 Estérification des acides carboxyliques	29
2.10.1 La fonction ester	29
2.10.2 Aspect thermodynamique	30
2.10.3 Mécanisme de l'estérification	30
2.10.4 Aspect cinétique	32
2.10.5 Effet des paramètres variables sur la cinétique de l'estérification ..	34
3. PARTIE EXPÉRIMENTALE	38
3.1 Les réactifs	38
3.1.1 Les acides gras du tall oil (TOFA)	38
3.1.2 Les alcools	42
3.1.3 Le catalyseur	45
3.1.4 Le solvant	46
3.2 Le montage expérimental	46
3.3 Les étapes de production	46
3.3.1 Processus de l'estérification	47
3.3.2 Purification des produits	48
3.4 Résultats expérimentaux des estérifications	50
3.4.1 Estérification avec l'éthanol	50
3.4.2 Estérification avec l'isopropanol	50

	Page
3.4.3 Estérification avec le tert butanol.....	51
3.4.4 Estérification avec l'isobutanol.....	51
3.4.5 Estérification avec le 2-octanol.....	53
3.4.6 Estérification avec l'éthylène glycol.....	54
3.4.7 Estérification avec le néopentylglycol.....	55
3.4.8 Estérification avec le triméthylolpropane.....	56
3.4.9 Estérification avec le pentaérythritol.....	60
3.5 Calcul de la concentration initiale des TOFA.....	61
4. RÉSULTATS ET DISCUSSION.....	62
4.1 Calcul de la conversion à partir de l'indice d'acide.....	62
4.2 Étude cinétique de l'estérification.....	64
4.2.1 Taux de conversion.....	64
4.2.2 Ordre de la réaction.....	67
4.2.3 Calcul de la constante de vitesse.....	70
4.2.4 Détermination de l'énergie d'activation.....	74
4.3 Effet de la structure des alcools sur la conversion.....	77
4.3.1 Effet du rapport molaire alcool/acide.....	78
4.4 Résultats de l'infrarouge.....	82
4.5 Effet de la structure de l'alcool sur la viscosité.....	86
4.6 Effet de la structure de l'alcool sur l'indice de viscosité.....	88
4.7 Effet de la structure sur le point d'écoulement.....	90
4.8 Stabilité thermique.....	92
4.9 Stabilité à l'oxydation.....	93
4.10 Stabilité à l'hydrolyse.....	94
4.11 Domaines d'application des esters des TOFA.....	94
Conclusion.....	97
Annexe 1: Méthodes ASTM pour la mesure des propriétés des lubrifiants.....	99
Annexe 2 : Spectres infrarouge des esters des TOFA.....	103
Bibliographie.....	110

LISTE DES FIGURES

	Page
Figure 2.1 Procédé de production du tall oil.....	4
Figure 2.2 Réaction d'hydrolyse et de dépolymérisation de la lignine	4
Figure 2.3 Réaction de destruction de la thiolignine et formation d'un mercaptan et d'un acide	5
Figure 2.4 Modèle du processus de fractionnement du tall oil brut.....	9
Figure 2.5 Formation des esters époxydés à partir du peroxyde d'hydrogène	12
Figure 2.6 Polymérisation de l'acide linoléique	12
Figure 2.7 Structure des acides résiniques du tall oil	14
Figure 2.8 Dimérisation des acides gras du tall oil (Naval Stores)	18
Figure 2.9 Réaction de condensation aldol et formation d'aldéhyde.....	19
Figure 2.10 Réaction de formation du 2-éthylhexanol.....	20
Figure 2.11 Réaction de production de l'acide azélaïque et pélargonique].....	20
Figure 2.12 Réaction de production de l'acide sébacique	21
Figure 2.13 Influence de la structure sur le point de congélation et l'VI.....	22
Figure 2.14 Influence de la structure de l'acide sur le point de congélation et l'VI	23
Figure 2.15 Structure des polyols commercialisés	24
Figure 2.16 Réaction de transestérification d'un monoester avec le NPG	25
Figure 2.17 Mécanisme de la réaction en présence de l'hydrogène sur le carbone <i>Bêta</i>	25
Figure 2.18 Mécanisme de la réaction en l'absence de l'hydrogène sur le carbone <i>Bêta</i>	26
Figure 2.19 Variation du taux de conversion en fonction du rapport alcool/acide	31
Figure 2.20 Mécanisme réactionnel A_{AC2} d'INGOLD.....	32
Figure 3.1 Spectre infra-rouge du Pamak C2	40
Figure 3.2 Spectre HPLC du Pamak C2	41
Figure 3.3 Schéma de l'installation de la réaction d'estérification	47
Figure 3.4 Les étapes de synthèse et de purification de l'ester des TOFA.....	49
Figure 3.5 Estérification des TOFA avec l'isobutanol.....	52
Figure 3.6 Estérification des TOFA avec l'isobutanol en fonction de la ... température.....	53
Figure 3.7 Estérification des TOFA avec le 2-octanol	54
Figure 3.8 Estérification des TOFA avec l'éthylène glycol avec 2 % de p-toluène sulfonique.....	55
Figure 3.9 Estérification des TOFA avec le NPG, avec et sans catalyseur	56
Figure 3.10 Estérification des TOFA avec le TMP, avec et sans catalyseur....	58
Figure 3.11 Estérification des TOFA avec le NPG en excès.....	59
Figure 3.12 Estérification des TOFA avec le TMP en excès	59
Figure 3.13 Estérification des TOFA avec le PET en excès	61
Figure 4.1 Taux de conversion des TOFA avec l'isobutanol en fonction du.. catalyseur.....	66
Figure 4.2 Taux de conversion des TOFA en fonction de la température avec 2%	

		Page
	de <i>p</i> -toluène sulfonique.....	66
Figure 4.3	Ordre de la réaction d'estérification des TOFA par la méthode différentielle.....	68
Figure 4.4	Détermination de la constante K en fonction du temps et de la concentration du <i>p</i> -toluène sulfonique.....	72
Figure 4.5	Constante de vitesse K en fonction de la concentration du <i>p</i> -toluène sulfonique.....	72
Figure 4.6	Constante de vitesse en fonction de la température avec 2% de <i>p</i> -toluène sulfonique.....	74
Figure 4.7	Énergie d'activation de l'estérification.....	75
Figure 4.8	Taux de conversion des TOFA avec le 2-octanol en fonction du catalyseur.....	78
Figure 4.9	Taux de conversion avec l'éthylène glycol en présence de 2% de <i>p</i> -toluène sulfonique.....	78
Figure 4.10	Taux de conversion avec le NPG avec et sans catalyseur.....	79
Figure 4.11	Taux de conversion avec le NPG en excès	79
Figure 4.12	Taux de conversion avec le TMP en excès, sans catalyseur.....	80
Figure 4.13	Taux de conversion avec le PET en excès, sans catalyseur.....	80
Figure 4.14	Effet de la fonctionnalité du polyol sur la conversion	81
Figure 4.15	Effet de la grandeur de la chaîne d'alcool sur la viscosité.....	86
Figure 4.16	Effet de la masse molaire des polyesters sur la viscosité.....	88
Figure 4.17	Effet de la masse molaire des monoesters sur l'indice de viscosité.....	88
Figure 4.18	Effet de la fonctionnalité sur l'indice de viscosité.....	90

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1 Composition du tall oil	8
Tableau 2.2 Acides gras majeurs du tall oil	10
Tableau 2.3 Composition typique du tall oil brut	16
Tableau 2.4 Point d'éclair et point de feu du tall oil	16
Tableau 2.5 Influence de la structure de l'alcool sur l'IV des diesters d'acides sébacique	22
Tableau 2.6 Influence de la structure de l'acide sur l'IV des diesters du 2-éthylhexanol	23
Tableau 2.7 Propriétés des diesters	23
Tableau 2.8 Propriétés typiques des polyesters	27
Tableau 2.9 Domaines d'application des esters synthétiques	28
Tableau 2.10 Effet de la structure de l'alcool sur la constante d'équilibre d'estérification [MENSCHUTKIN]	36
Tableau 3.1 Propriétés physico-chimiques des TOFA	41
Tableau 3.2 Caractéristiques des monoalcools	43
Tableau 3.3 Caractéristiques des polyols	44
Tableau 3.4 Concentration des TOFA en fonction du temps avec l'isobutanol	52
Tableau 3.5 Concentration des TOFA en fonction du temps avec le 2-octanol	53
Tableau 3.6 Concentration des TOFA en fonction du temps avec l'éthylène glycol	54
Tableau 3.7 Concentration des TOFA en fonction du temps avec le NPG	56
Tableau 3.8 Concentration des TOFA en fonction du temps avec le TMP	58
Tableau 3.9 Concentration des TOFA en fonction du temps avec le PET	60
Tableau 3.10 Concentrations initiales et volumes réactionnels	60
Tableau 4.1 Taux de conversion à partir de l'indice d'acide	63
Tableau 4.2 Taux de conversion des TOFA en fonction du <i>p</i> -toluène sulfonique	65
Tableau 4.3 Données expérimentales avec l'isobutanol	67
Tableau 4.4 Effet du catalyseur sur la constante de vitesse	71
Tableau 4.5 Effet de la température sur la conversion	74
Tableau 4.6 Comparaison de la constante K de quelques auteurs	76
Tableau 4.7 Bandes d'absorption du C = O pour les esters des TOFA	82
Tableau 4.8 Propriétés rhéologiques des monoesters des TOFA	85
Tableau 4.9 Propriétés rhéologiques des polyesters des TOFA	87
Tableau 4.10 Structures possibles des esters de polyol	89
Tableau 4.11 Effet de la structure sur le point d'écoulement et de l'IV	91
Tableau 4.12 Propriétés comparatives des PAO et des esters des TOFA	96

LISTE DES SYMBOLES

K	Constante d'équilibre de la réaction
r	Vitesse de réaction, mole/l.h
k	Constante de la vitesse de réaction
X	Taux de conversion
A_0	Concentration initiale de l'acide, mole/l
A	Facteur préexponentiel
E_a	Énergie d'activation, Kcal/mole
R	Constante des gaz parfaits
C_A	Concentration des TOFA après un temps t , mole/l
C_{A0}	Concentration initiale des TOFA, mole/l
V_r	Volume réactionnel, l
M_a	Masse molaire des TOFA, g/mole
m_a	Quantité des TOFA, g
I_s	Indice d'acide après estérification, mgKOH/g
I_o	Indice d'acide avant estérification, mgKOH/g
N_A	Nombre de moles des TOFA, mole
N_{A0}	Nombre de moles initial des TOFA, mole
r_A	Vitesse de conversion des TOFA, mole/l.h
θ	Temps de résidence, h
X_{AC}	Taux de conversion des TOFA
α	Ordre de la réaction par rapport aux TOFA
β	Ordre de la réaction par rapport à l'alcool
γ	Ordre de la réaction par rapport au catalyseur
C_B	Concentration de l'alcool, mole/l
C_C	Concentration du catalyseur, %

INTRODUCTION

L'huile de tall est un sous produit important de la production de la pâte kraft. Pour produire du papier par le processus au sulfate, les copeaux du pin sont lessivés sous pression avec une solution d'hydroxyde et de sulfure de sodium afin de libérer la cellulose de la lignine et autres constituants du bois. Les graisses qui sont présentes dans le bois sont hydrolysées durant ce procédé et passent dans la solution sous forme de savons. Les rosines et la lignine sont aussi converties en sels de sodium solubles. Une fois le cycle de la cuisson complété, la pâte est acheminée vers une station de lavage afin de la débarrasser de sa liqueur de cuisson appelée 'liqueur noire'. La liqueur noire est concentrée dans des évaporateurs à multiples effets. Durant l'évaporation, la liqueur est refroidie dans un tank et les sels de sodium des acides gras et résiniques se séparent en une masse brune et odorante. La masse brune, appelée 'les savons de liqueur', est écrémée et acheminée vers un tank pour sa conversion en huile de tall. La réaction des savons de liqueur avec l'acide sulfurique conduit à la formation de deux couches; le tall oil constitue la couche brune supérieure et la solution concentrée de sulfate de sodium constitue la couche inférieure. L'huile de tall est récupérée et puis lavée avec de l'eau pour enlever l'acide sulfurique libre [HERRLINGER, 1954]. L'analyse spectroscopique a démontré qu'elle contient 40 à 45% d'acides résiniques de type abiétique et de 34 à 35% d'acides gras [DUNLAP et coll., 1950] de type oléique et linoléique. En 1993, la production du tall oil au Canada, a été estimée à 80,000 tonnes dont 35% en Colombie Britannique. Le tall oil canadien contient de 10 à 12% d'insaponifiables de plus que le tall oil américain [AL WONG, 1993]. De ce fait, l'huile de tall devient une source renouvelable d'acides gras. À l'état brut, elle est largement utilisée comme agent de flottation des minerais, une fois distillée, elle est utilisée dans la manufacture des agents tensio-actifs. Sa valorisation repose essentiellement sur la distillation fractionnée sous vide.

Contrairement aux huiles végétales, l'huile de tall n'est pas un triglycéride et ses acides se trouvent à l'état libre. Cette caractéristique permet l'estérification sélective de l'un ou l'autre type d'acide après un fractionnement. Selon plusieurs auteurs [DUNLAP, 1950] [MARVIN, 1954], les acides gras s'estérifient plus rapidement que les acides résiniques. L'objectif de ce travail est de synthétiser une huile de base à partir des acides gras du tall oil pour une huile hydraulique ayant les spécifications suivantes:

Viscosité à 40°C: 46 cSt

Viscosité à 100°C: 9.5 cSt

Indice de viscosité 190

Point d'écoulement: -50°C

Point d'éclair: 310°C

Cette formulation nécessite des produits d'une grande pureté. La compagnie Hercules Canada nous a fourni des acides gras du tall oil purs à 93%. Les spécifications de cette huile montrent qu'il s'agit majoritairement d'acide oléique et linoléique et d'un faible pourcentage d'acides palmitique et stéarique. Le caractère lubrifiant des huiles végétales est dû à la présence de ce type d'acides. C'est la raison pour laquelle elles ont été longtemps utilisées comme lubrifiants avant l'arrivée des huiles minérales en 19^{ème} siècle. Les huiles végétales, cependant, sont très instables à hautes température. ZORN en 1954, a étudié un grand nombre de ces huiles, et a constaté que cette instabilité est attribuée aux hydroxyles secondaires du glycérol, la molécule qui relie les acides gras pour former le triglycéride. Depuis, on imite les triglycérides par la réaction d'estérification en faisant réagir les acides gras avec des alcools à plusieurs groupement hydroxyles primaires. Ces alcools sont de type néopentylique très stables à la haute température ainsi qu'à l'oxydation.

La conversion des acides gras du tall oil en esters à caractère lubrifiant est réalisée par estérification avec des alcools de différents types afin d'étudier la relation entre la structure des esters obtenus et leurs propriétés physico-chimiques telles que la viscosité, l'indice de viscosité, l'indice d'acide et le point d'écoulement. Une étude cinétique est également menée pour suivre la conversion en fonction de la température et de la concentration du catalyseur *p*-toluène sulfonique très employé dans l'estérification des acides gras. Le moyen mis en oeuvre pour cette réalisation est un réacteur fermé muni d'un dispositif de récupération d'eau qui est produite en même temps que l'ester. Sa présence dans le réacteur provoque la réaction inverse qui est l'hydrolyse de l'ester, par conséquent, diminution du rendement de la réaction d'estérification. Pour faciliter l'évacuation de l'eau hors du système, nous avons introduit le toluène comme solvant entraînant l'eau par distillation azéotropique. Le catalyseur est un autre moyen pour accélérer la réaction.

CHAPITRE II

Synthèse bibliographique

2.1 Production du tall oil

Le tall oil fut découvert à Skutskar en Suède en 1901. Son premier raffinage a été breveté par Bergstrom et Lindquist en Suède et par Hellstrom en Finlande. En 1949, fut effectuée la première séparation du tall oil en acides gras et en résiniques de haute pureté selon un procédé de fractionnement développé aux USA par la compagnie Arizona. La production mondiale du tall oil en 1988 était de 1,4 millions de tonnes dont 66% provenait des États Unis d'Amérique. Depuis, une compilation bibliographique financée par Pulp Chemicals Association compte plus de 1600 références en 1956 [DUANE, 1989].

DREW, en 1981 définit le tall oil comme étant un mélange de glycérides d'acides gras, d'acides résiniques et d'insaponifiables. Ces composés sont localisés à l'intérieur de l'arbre selon leur fonction. Les acides gras sont des réserves alimentaires dans les cellules parenchymateuses où la séquence de leur formation est comme suit:

Carbohydrates (sucres, amidon)



Acides gras de bas poids moléculaire (acétoacétate, pyruvate)



Acides gras de haut poids moléculaire saturés (acide stéarique)



Acides gras de haut poids moléculaire insaturés (acides oléique, linoléique, linolénique)



Esters gras, (trioléine, etc.)

Les insaponifiables sont des phytostérols ou des hormones des plantes, qui se forment de la même manière que les acides gras pour arriver aux structures de diterpène. Les acides résiniques sont produits par les cellules du parenchyme épithelial qui couvrent et protègent le bois. Ils se trouvent sous forme d'isomères de la formule chimique brute $C_{20}H_{30}O_2$.

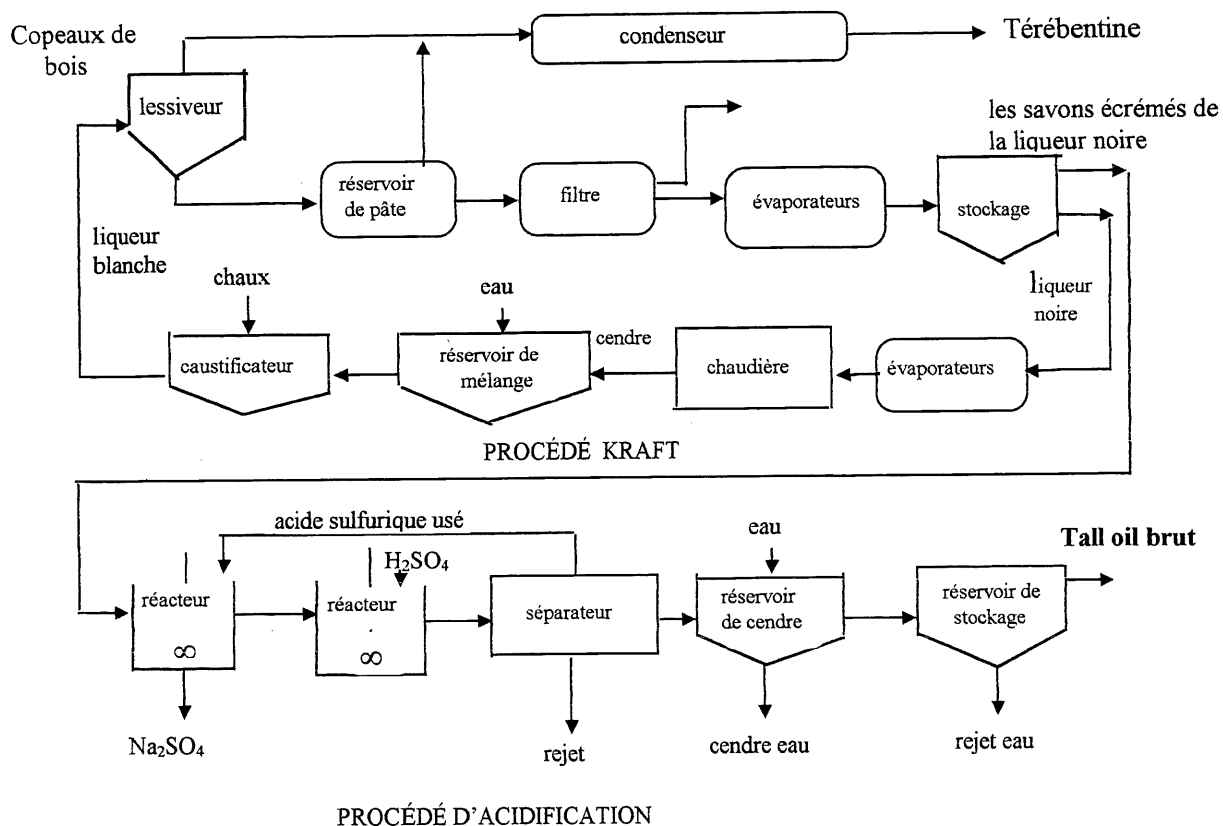
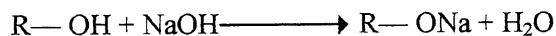


Figure 2.1 Procédé de production du tall oil

Le tall oil est formé après solubilisation de la lignine sous l'action de la liqueur de cuisson (hydroxyde de sodium et de sulfite de sodium). La soude caustique réagit avec les groupes acides de la lignine (OH phénolique et quinonique) et forme les phénolates de sodium (C₆H₅ONa).



Le passage de la lignine en solution est assuré par l'hydrolyse et la dépolymérisation:

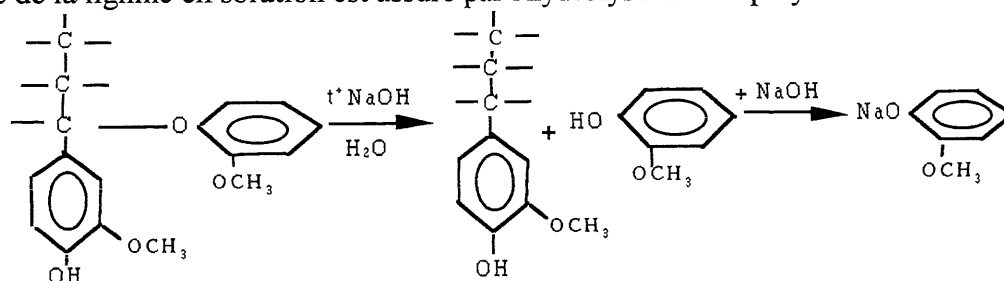


Figure 2.2 Réaction d'hydrolyse et de dépolymérisation de la lignine

La cuisson au sulfate donne naissance à la thiolignine riche en soufre. Avec l'augmentation de la température et de la pression, elle se détruit pour former un mercaptan et un acide:

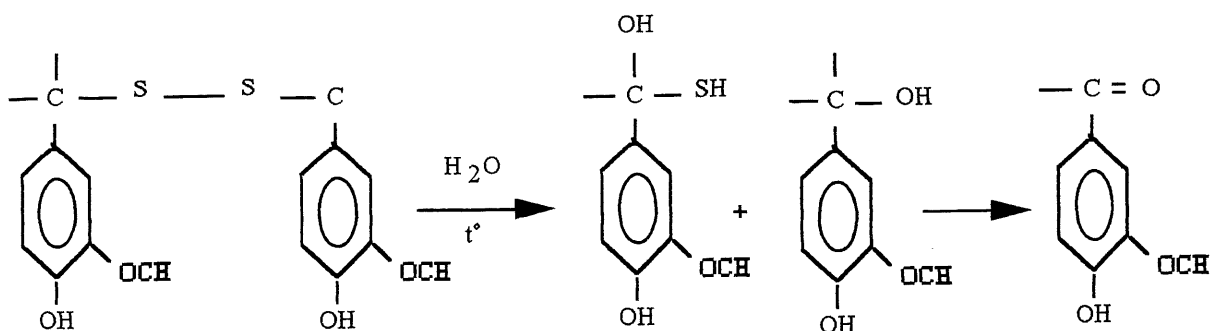
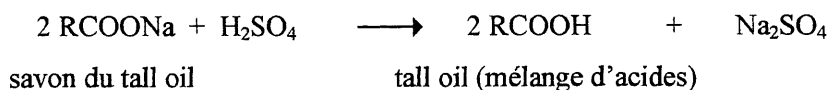


Figure 2. 3 Réaction de destruction de la thiolignine et formation d'un mercaptan et d'un acide

La lignine dissoute dans la liqueur noire n'est pas une substance uniforme, 70 à 80% est colloïdalement dissoute et 20 à 30% est dissoute dans l'eau. La partie colloïdale se trouve sous forme de sels sodiques, d'acides résineux et d'acides gras. Sous l'action des oxydes métalliques et des hydroxydes, ils se convertissent en savons de sodium et de sulfates. La liqueur noire riche en savons d'acides gras et résiniques est lavée à l'eau chaude avant d'être acheminée vers les évaporateurs à multiples effets. À 25-26% en solides, ces savons sont écrémés continuellement pour éviter l'encrassement et le colmatage des évaporateurs. Les écrémoirs sont des bacs munis de chicanes qui fonctionnent à une pression de 1 atm. DREW et coll. en 1981, ainsi que FRANKEL en 1939, ont constaté que pour optimiser la séparation, il faudrait avoir le circuit le plus court possible assuré par les chicanes, minimiser la turbulence et la distance que les particules de savon empruntent pour arriver à la surface.

Pendant le stockage, la différence de densité des savons (0,95) par rapport à celle de la liqueur (1,16) favorise la montée en surface des particules de savon. Ces savons, à 50% de tall oil, sont convertis en tall oil brut par acidification avec l'acide sulfurique. Les acides gras et résiniques réagissent avec l'acide pour donner les sulfates de sodium et les acides libres:



R est un groupement alkyl d'acide résinique ou d'acide gras.

Les savons de liqueur sont pompés dans une colonne pour être mélangés avec l'acide sulfurique dilué (30-40%). Le pH est réglé à 3. L'acidification d'une tonne de savon exige 200 à 250 kg d'acide sulfurique et se fait instantanément à 90-95 °C. Le mélange est pompé ensuite vers un réacteur de 1500 l pour finir la réaction et séparer les sulfates de sodium, de calcium et la lignine. Il passe à travers un filtre pour éliminer les fines et la lignine solide. Le tall oil brut est récupéré par décantation ou centrifugation. Dans cette étape, GRAYER et coll., (1940a) constatent qu'une perte de 1% peut représenter 3% du potentiel du tall oil. Le tall oil est ensuite lavé à l'eau chaude pour extraire l'acide résiduaire et les sels inorganiques.

La qualité du tall oil dépend de la quantité de la lignine qui reste dans la liqueur noire. La pureté varie entre 90 et 98% quand la concentration de la lignine varie entre 0,1 et 1%. Son rendement est de 48 à 56% par rapport aux savons, avec une densité de 0,9 à 1 et une masse moléculaire d'environ 292 g. Le nombre d'acide (mg KOH/g de tall oil) est un critère de qualité du tall oil. Il indique son contenu en acides gras et résiniques libres. Plus il est grand meilleure est l'huile. D'après GUPTA (1983), la qualité et la quantité du tall oil peuvent être augmentées de 15-50% en remplaçant le système d'acidulation en batch par un système en continu.

2.2. Distillation du tall oil [DREW, 1981]

La valorisation du tall oil passe par sa distillation qui donne cinq fractions essentielles: les insaponifiables, les acides gras en C₁₆ (palmitique), les acides gras en C₁₈, les acides résiniques, et la poix. Selon DREW en 1909, le suédois BERGSTRON a déterminé les composés majeurs du tall oil brut (acide oléique et résiniques) théoriquement possible de séparer par distillation. Dans le premier batch, le tall oil était chargé dans une colonne, puis chauffé à 200°C sous pression réduite. Les composés odorants sont écartés les premiers. La deuxième fraction était plus claire, de viscosité réduite, avec plus d'acide gras. Cette fraction était utilisée directement dans la manufacture des savons. En chauffant plus, le produit devient plus visqueux avec plus d'acides résiniques. À cause de sa tendance à la cristallisation, la fraction de résines était utilisée dans le collage du papier. Le résidu est un produit poisseux qui reste au fond de la colonne. Au fil des années, la distillation est passée du système batch au système continu qui a commencé en Virginie en 1930. Le début de la production des acides du tall oil raffiné eut lieu en 1943 par GRAYER et coll. (1942) et se poursuit jusqu'à nos jours. L'Arizona Chemical Compagny est la

première compagnie ayant démontré la possibilité d'obtention du tall oil de haute pureté d'acide gras avec moins de 2% d'acides résiniques, et d'acides résiniques avec moins de 3% d'acides gras par la méthode de distillation fractionnée.

2.2.1 Distillation simple

L'objectif de la distillation simple est d'enlever les produits poisseux et les produits les plus volatils ainsi que les insaponifiables. Le processus se fait en une seule étape, où le tall oil brut est évaporé sous vide dans une colonne de distillation courte munie de chicanes. Une tonne de pâte donne de 60 à 120 kg de savons de liqueur noire et de 30 à 60 kg de tall oil brut [OTHMER, 1982]. La poix est retirée par la partie inférieure de la colonne et les produits volatils sont évacués par l'extrémité supérieure. La fraction du milieu, un mélange d'acides gras résiniques et d'insaponifiables, est extraite à la vapeur. La fraction de résines qui contient 10% d'acides gras est retirée par cristallisation ou centrifugation. La liqueur mère est redistillée et le distillat (28-32% d'acides résiniques) est reconnu comme étant l'huile de tall distillée.

2.2.2 Distillation fractionnée

La distillation fractionnée est accomplie en batch ou en continu avec ou sans gaz inert. Les produits de base obtenus sont: produits de tête, acides gras, tall oil distillé, résines et poix. La distillation fractionnée du tall oil brut nécessite des précaution à cause des problèmes suivants:

- a. Le tall oil doit être maintenu à 50-70°C (il est semi solide à température ambiante),
- b. Il est corrosif à cause des traces d'acide sulfurique,
- c. Il contient des acides gras insaturés qui se décomposent à 260°C.

Les tours de fractionnement modernes sont chauffées à la vapeur. Elles fonctionnent à 200-285°C et à 13,3kPa (100 mmHg). À l'entrée de la tour, le tall oil brut est vaporisé rapidement. Les alcools présents (sitostérol, C₂₂, C₂₄, et C₂₆) sont estérifiés avec les acides gras. En raison du point d'ébullition élevé des esters, ils se condensent en résidu ou poix. La lignine, les résines dimérisées et les acides gras sont récupérés dans la fraction de la poix. Les composés les plus volatils (hydrocarbures, composés sulfureux et les gaz incondensables) sont purgés à l'extrémité de la colonne et le tall oil raffiné est récupéré comme une vapeur à partir de la tour de

distillation de la poix. Un débit de vapeur à haute vitesse est utilisé pour réduire la température et prévoir la dégradation thermique. Les vapeurs et gaz incondensables sont brûlés (fig. 2.4).

TABLEAU 2.1 COMPOSITION DU TALL OIL

Nom commun	Nomenclature	Structure	Source typique	Abondance
Acides saturés				
palmitique	héxadécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	tall oil de tête	majeure
stéarique	octadécanoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	tall oil de tête acides gras	mineure
Acides insaturés				
palmitoléique isomères	+ héxadécenoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{HC}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ $x + y = 12$	tall oil de tête	mineure
oléique	<i>cis</i> -9-octadécenoïque	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	TOFA	majeure
oléique isomères	octadécenoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_x\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_y\text{COOH}$ $x + y = 14$	TOFA	mineur
linoléique	<i>cis, cis</i> -9-12-octadécénoïque	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-$ $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$ $(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	TOFA	majeur
linoléique isomères	octadécadiénoïque		TOFA	mineure

TOFA: Tall Oil Fatty Acids

2.3 Traitement chimique du tall oil

D'après AGNELLO et coll. (1960), on peut épurer le tall oil en le dissolvant dans du naphte puis le traiter avec de l'acide sulfurique (88 -100%). La température et la quantité du solvant par rapport à l'huile influencent la couleur du produit, tandis que la quantité et la concentration de l'acide sulfurique influencent sa viscosité. À la fin de ce traitement, un résidu d'acide noir contenant une grande partie de produits colorés et odorants prend place au bas du tank. L'huile est lavée à l'eau et avec une solution diluée d'alcali pour éliminer l'acide résiduaire. Après l'élimination du naphte, on obtient l'huile raffinée. Elle peut être éclaircie d'avantage en la traitant par un solvant avec un blanchiment à l'argile. Un autre processus de traitement est présenté par

HUFF (1948), où il utilise un mélange d'acide phosphorique et sulfurique sans la présence du solvant.

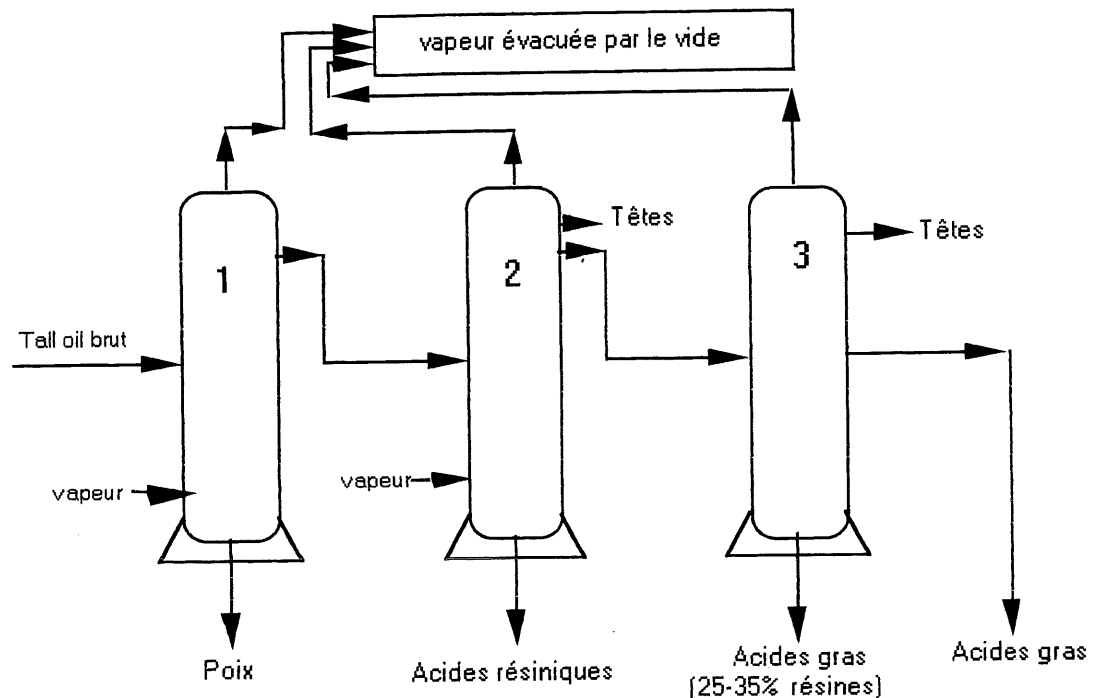


Figure 2.4 Modèle du processus de fractionnement du tall oil brut

2.4 Chimie du tall oil

La chimie du tall oil est assez complexe, à cause de la présence des fractions d'acides gras et résiniques ayant de nombreux composés individuels. Cependant, elle peut être simplifiée par un regroupement similaire des composés, compte tenu de la présence du groupement carboxyle et des doubles liaisons dans les deux acides [ZACHARY, 1965].

2.4.1 Les acides gras

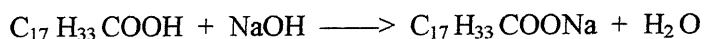
La fraction d'acides gras du tall oil est composée principalement de C_{18} , de chaîne linéaire saturée et insaturée avec une faible quantité de C_{16} . La composition typique de ces acides et leurs structures sont présentées dans le tableau 2.2. Les réactions chimiques des acides gras sont divisées en deux catégories: les réactions causées par la présence du groupement carboxylique et les réactions dues à la présence de la double liaison [AGNELLO, 1960].

TABLEAU 2.2 ACIDES GRAS MAJEURS DU TALL OIL

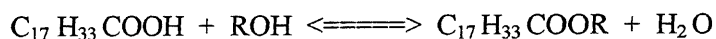
Acide oléique	(50%) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acide linoléique (non conjugué)	(40%) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Acide linoléique (conjugué)	(5%) plusieurs isomères présents
Acide stéarique	(2%) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Acide palmitique	(0,1%) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

Réactions impliquant le groupe carboxyle

La réaction simple des acides gras du tall oil est la formation des sels solubles (savons) par traitement avec les bases comme dans la réaction suivante:



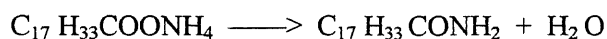
L'estérification des acides gras ou de leurs dérivés avec les alcools ou phénols produit des esters:



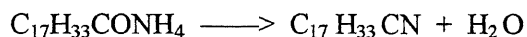
La réaction est réversible, par conséquent l'ester peut être hydrolysé pour former des acides et des alcools ou phénols. L'estérification des acides gras du tall oil exige des températures élevées ou la présence d'un catalyseur. AGNELLO a démontré qu'à faible concentration de catalyseur acide, le taux d'estérification est proportionnel à la concentration de l'ion d'hydrogène. Les catalyseurs usuels sont des acides minéraux (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4), l'acide p-toluène sulfonique et les résines échangeuses de cations.

En 1950, DUNLAP et coll. ont déterminé les conditions de l'estérification préférentielle des acides gras avec les polyols. Ils ont utilisé une huile de tall raffinée à 164 mgKOH/g d'indice d'acide. Ils ont démontré que l'estérification des acides gras avec le pentaérythritol a lieu vers 180°C. L'estérification des acides résiniques, par contre, commence vers 220°C pour se compléter à 260°C. Cependant, l'augmentation de la température cause la déshydratation intramoléculaire du polyol. Pour contrer ceci et afin d'estérifier tous les acides présents, ils augmentent l'excès du polyol jusqu'à 100%.

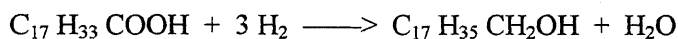
Quand l'hydroxyde d'ammonium réagit avec les acides gras, il se forme un sel d'ammonium puis une amide



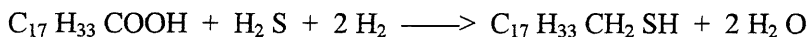
En augmentant la température, un nitrile se forme:



Les alcools gras du tall oil sont préparés par hydrogénation catalytique des acides gras et leurs esters:

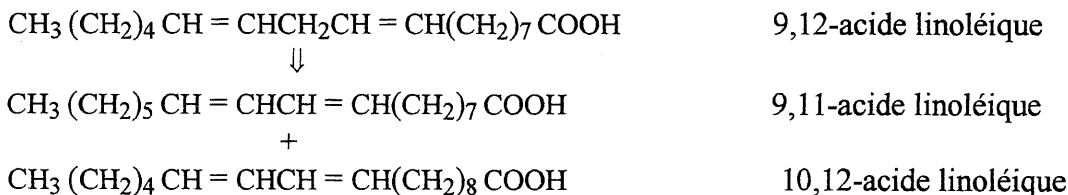


Les mercaptans sont préparés à partir des acides gras, des sulfides d'hydrogène et l'hydrogène sous pression avec un catalyseur approprié:

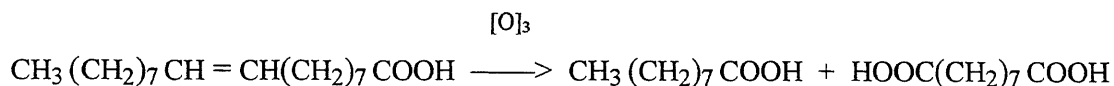


Réactions impliquant les doubles liaisons

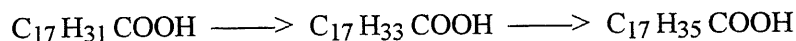
L'isomérisation à considérer est celle de l'acide linoléique non conjugué en acide linoléique conjugué. Elle se déroule à haute température et sous pression avec KOH en solution de glycol, ou sous pression avec une solution aqueuse:



L'oxydation par l'air des doubles liaisons des acides gras insaturés et de leurs esters conduit à la formation des hydroperoxydes. D'autres produits intermédiaires sont formés comme les alcools, les cétones et des matériaux polymériques. L'oxydation par l'ozone de la double liaison de l'acide oléique forme deux produits majeurs; l'acide pélargonique et l'acide azélaïque:



Les acides gras insaturés peuvent être catalytiquement hydrogénés pour donner un acide saturé. Avec l'acide linoléique, la réaction produit de l'acide octadécénoïque, puis sous hydrogène, l'acide stéarique:



Le peroxyde d'hydrogène en présence d'acides carboxyliques, tels que l'acide formique et acétique, réagit avec l'ester insaturé de l'acide pour former les esters époxydés. Le catalyseur usuel est l'acide sulfurique. La réaction se déroule en deux étapes:

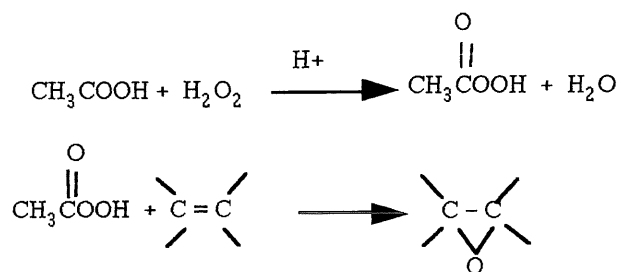


Figure 2.5 Formation des esters époxydés à partir du peroxyde d'hydrogène

Ces esters sont utilisés comme plastifiants et stabilisants dans les résines polychlorure de vinyle (PVC).

La polymérisation est le seul mécanisme possible impliquant la réaction du type Diels-Alder avec l'acide linoléique.

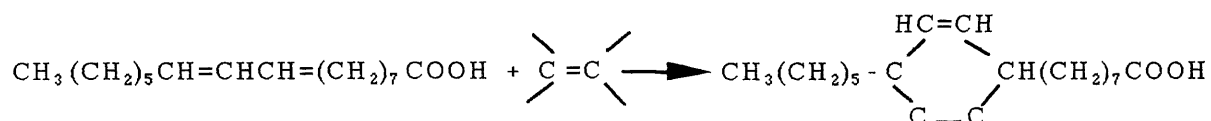


Figure 2.6 Polymérisation de l'acide linoléique

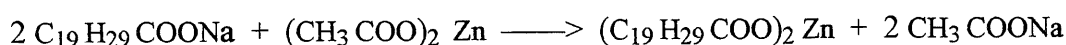
2.4.2 Les acides résiniques

Les acides résiniques ont deux groupements fonctionnels: Le groupe carboxyle et les doubles liaisons. La fraction d'acides résiniques comprend plusieurs acides avec la même structure de base et de formule chimique $C_{20}H_{30}O_2$. Les structures communes sont données sur la figure 2.7

Reaction impliquant le groupe hydroxyle

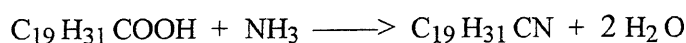
Le groupe hydroxyle des acides résiniques est stériquement encombré, par conséquent, il ne réagit pas dans toutes les réactions comme ceux des acides gras. Cet encombrement est dû au fait que le groupe carboxylique est relié à l'atome du carbone tertiaire et que la configuration de la molécule place certains groupes à proximité fermée par rapport au groupe carboxyle. Pour cette raison, les acides résiniques réagissent à haute température, principalement dans l'esterification.

Les acides résiniques réagissent rapidement avec les bases pour former les résinates de métaux (sodium, calcium, manganèse, etc.). Ces résinates sont préparées selon l'une des méthodes suivantes: Processus par précipitation, Processus par solvant, Processus par fusion.



Les esters d'alcools monohydriques sont préparés en batch ou en continu et sous pression. Habituellement la température est de l'ordre de 225-300°C. Les alcools polyhydriques sont préparés en chauffant l'acide résinique avec l'alcool (glycérol, pentaérythritol, diéthylèneglycol, érythritol) à 250-300°C. La poudre de zinc, le sel de zinc, l'oxyde de calcium et l'acide borique sont utilisés comme catalyseur pour réduire le temps de la réaction. La plupart des acides résiniques peuvent être identifiés par chromatographie en phase gazeuse en les convertissant en méthyl esters.

L'ammoniac réagit avec les acides résiniques à température élevée pour produire les nitriles:



Les résines amines sont produites à partir des nitriles par hydrogénation catalytique à pression et température élevées. Ces résines et leurs dérivés sont utilisés comme agents cationiques de flottation, antioxydants et agents anticorrosifs. L'augmentation de la température provoque la réaction non désirée de décarboxylation, qui abaisse le nombre d'acide des acides résiniques. Quand l'acide est chauffé jusqu'à 300°C, la décarboxylation a lieu avec la formation des matériaux neutres connus comme l'huile de résine. Ces huiles entrent dans la manufacture des isolants des fils électriques, vu qu'elles ne sont pas conductrices d'électricité. Elles sont utilisées également dans la fabrication des graisses de lubrification à bon marché.

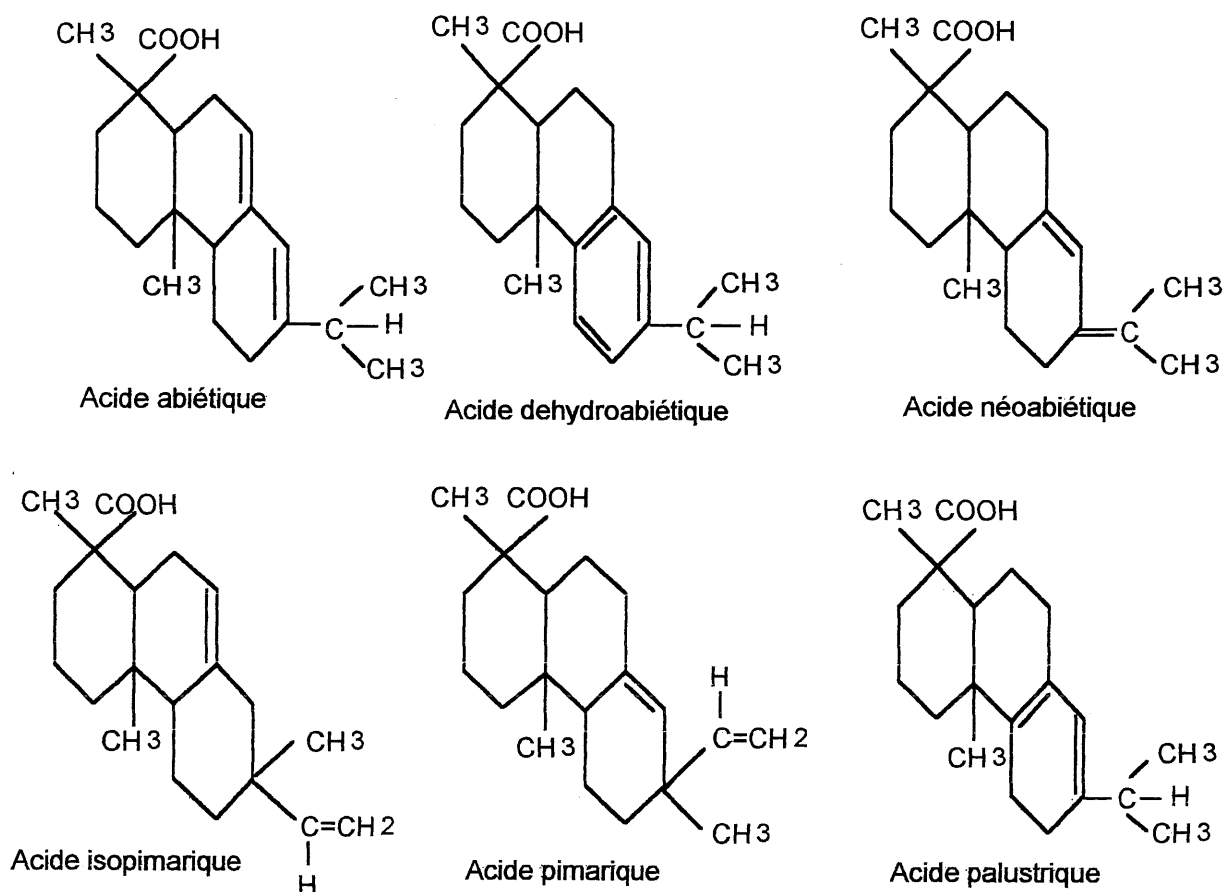


Figure 2.7 Structure des acides résiniques du tall oil

L'alcool hydroabiétique est produit par hydrogénation du méthyl ester d'acide résinique à 300°C et sous pression d'hydrogène de 5000 Psi. La liaison double est également hydrogénée dans les mêmes conditions. L'alcool commercial est transparent, visqueux avec un nombre d'acide faible et une bonne résistance à l'oxydation. Il est utilisé dans la préparation des esters pour les revêtements protecteurs, les plastifiants et les adhésifs.

Réactions impliquant les liaisons doubles

Les acides abiétiques possèdent deux doubles liaisons conjuguées, subissant une isomérisation à haute température. Les acides de type pimarique sont relativement stables dans les mêmes conditions à cause de l'isolation de leurs doubles liaisons. La chromatographie en phase gazeuse montre que l'acide abiétique est le composé prépondérant avec 35% et l'acide déhydroabiétique est de 18%. Dans la réaction de Diels-Alder, les acides abiétiques sont isomérisés en acide lévopimarique. Les acides abiétiques conjugués sont oxydés instantanément.

L'hydrogénation des doubles liaisons conduit à des acides résiniques plus stables à l'oxydation. L'accomplissement de cette réaction n'est pas simple car elle exige un catalyseur de métal noble (nickel de Raney), une haute température et une pression de haute à modérée. Une résine hydrogénée commerciale peut contenir jusqu'à 60% d'acide dihydroabiétique, 15% d'acide déhydroabiétique et 25% d'acide abiétique.

Les réactions de dimérisation et de polymérisation améliorent les propriétés des résines surtout à l'oxydation, en formant des dimers, des trimers et des polymers. Le catalyseur usuel pour ce genre de réactions est l'acide sulfurique .

2.5 Propriétés physico-chimiques

Le tall oil brut est relativement foncé de couleur et d'odeur très désagréable. Son processus de raffinage avec l'acide sulfurique donne un produit clair, moins odorant, avec des proportions égales d'acides gras et résiniques. Mais la distillation donne de meilleures propriétés, avec moins de matières neutres et peu de résines. Selon la destination du tall oil, il est distillé pour contenir plus d'acides gras ou résiniques. Celui qui contient plus d'acides résiniques a une structure cyclique, insoluble dans l'eau mais soluble dans les solvants organiques avec un point de ramolissement égal à 80°C [OTHMER, 1982]. Des analyses chromatographiques typiques sont donnés sur le tableau 2.3.

Le tall oil ainsi que ses différentes fractions sont solubles dans les alcools, les esters, les cétones, les hydrocarbures, les solvants chlorés, les plastifiants et les huiles minérales. Ils sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans les glycols à température ambiante.

Le point d'éclair et le point de feu sont utilisés pour mesurer et décrire les propriétés des produits à répondre à la chaleur et aux flammes sous certaines conditions. Des valeurs typiques sont données sur le tableau 2.4. Quand le tall oil est stocké à température inférieure à 50°C, une masse cristalline se forme et peut se solidifier. Cette caractéristique lui confère une viscosité variant entre 760 et 15 000 centipoises à 18°C.

TABLEAU 2.3 COMPOSITION TYPIQUE DU TALL OIL BRUT

Propriétés	Valeur type	Plage de valeur
nombre d'acide,	161	158-170
acides résiniques, %	42	33-47
insaponifiables, %	8,5	6,6-9,7
acides gras, %	48	42-55
eau, %	0,8	0,04-2,8
insolubilité toluène, %	0,1	0,04-0,4
couleur (gardner)	15	12-18

TABLEAU 2.4 POINT D'ÉCLAIR ET POINT DE FEU DU TALL OIL

Fractions	Point d'éclair, °C	Point de feu, °C
Résine du tall oil	208	224
Acides gras du tall oil (98% d'acides gras)	201	221
Tall oil distillé (70% d'acides gras)	207	226
Poix	243	268

2.6 Les lubrifiants du tall oil

Le tall oil n'a pas servi directement comme matière de base dans la formulation des lubrifiants. En général, la formulation de lubrifiants d'extrême pression nécessite des produits de base d'une grande pureté. Cependant, la dimérisation de ses acides gras produit des dimères aptes à cette formulation. Depuis 1970, en Europe, les esters dimères du 2-éthylhexanol étaient utilisés dans les huiles à engrenages et dans les carters des automobiles [SZYDYWAR, 1984]. Selon VAN DER WAAL (1985), ce dimérate possède de meilleures propriétés de viscosité/température que les lubrifiants conventionnels basés sur les huiles minérales. Pour une même valeur de viscosité, le dimérate possède un meilleur point d'écoulement. Mais, pour prévenir la corrosion, il est nécessaire de réduire l'acidité du dimérate par un moyen autre que l'alkali. Le dimérate produit à partir du savon est plus soluble dans l'ester que dans l'eau. Comme solution à ce problème, BOYLAN (1986) a ajouté un ester glycidyle d'acide aliphatique à l'ester lubrifiant raffiné. L'ester glycidyle réagit avec l'acide libre du lubrifiant et élimine ainsi

l'acidité. La même procédure peut être utilisée dans la manufacture de graisses synthétiques à faible nombre d'acide produites à partir des dimères et trimères des TOFA [BOEHRINGER et coll., 1971]. L'additif est obtenu par estérification partielle d'un acide polybasique avec un ester glycidyle. Les propriétés d'extrême pression sont alors considérablement améliorées par l'addition d'esters partiels dérivés de la réaction de l'acide dimère est l'ester glycidyle d'un acide branché.

À partir des acides dimères et le polyéthylène glycol, STURWOLD et coll. (1978) ont produit des esters qui forment une émulsion stable avec l'eau sans agent émulsifiant. Ces esters ont un nombre d'acide de 6,7, valeur d'hydroxyle de 93,1, viscosité à 40 et à 100°C de 548 et 70,4 cSt respectivement, un point d'éclair et point de feu de 205 et 355°C respectivement. Ces esters sont appréciés dans le travail des métaux ferreux et non ferreux.

La polycondensation des acides dimères du tall oil forment avec le polyoxyéthylènediamine des amidoamines compatibles avec l'eau en toutes proportions. Ce caractère hydrophyle leur permet d'être utilisé dans le travail des métaux. Les amidoamines possèdent une propriété d'extrême pression élevée et sont des inhibiteurs de corrosion. Les caractéristiques des lubrifiants obtenus par STURWOLD et coll. (1973) sont: indice d'acide ≤ 10 , viscosité à 100°C de 50 - 200 cSt, point d'éclair $\approx 185^\circ\text{C}$, point d'écoulement compris entre -15 et 0°C .

BOEHRINGER et coll. (1974) ont décélé des additifs non corrosifs et moins salissant à l'extrême pression. Ce sont des esters partiels obtenus par la réaction d'un néo-acide dérivé d'un ester glycidyl avec les acides dimères du tall oil.

La polycondensation des acides dimères avec les polyols néopentylglycol, triméthylolpropane et pentaérythritol produit des lubrifiants polyesters à viscosité élevée, point d'écoulement bas et satisfait la relation viscosité/température [KOCH et coll., 1978]. Ces acides dimères et trimères sont dérivés de la polymérisation d'acide gras insaturés (oléique, linoléique et linolénique) provenant des huiles de soja et du tall oil. KOCH a procédé par une estérification à deux étapes en utilisant un léger excès d'acide. Il améliora ainsi la viscosité des huiles minérales jusqu'à 113-896 cSt à $37,8^\circ\text{C}$ et 16-77 cSt à 99°C . L'indice de viscosité est compris entre 146 et

170, le point d'écoulement entre -20 et -59°C. Ce type d'ester est généralement utilisé dans les fluides de transmission et dans les moteurs à deux temps.

Il a été rapporté que l'acide isostéarique et le triméthylolpropane produisent un polyester avec une excellente stabilité thermique [AYLESWORTH et coll., 1963][KOCH et coll., 1978]. AYLESWORTH fait allusion aux acides oléïques et linoléïques hydrogénés du tall oil pour formuler des lubrifiants stables avec les polyols. Ces acides sont préparés par hydrogénation des acides gras du tall oil. L'acide stéarique solide est retiré du mélange.

L'acide isostéarique est le produit final de la dimérisation des acides gras du tall oil. COTTINGTON ET COLL. (1971) a synthétisé à partir d'un mélange d'isostéarique et d'acide 2-éthylhexanoïque avec le pentaérythritol un lubrifiant dont la stabilité à l'oxydation et à la température est excellente. Grâce à sa viscosité élevée, il a été utilisé dans les roulements spéciaux.

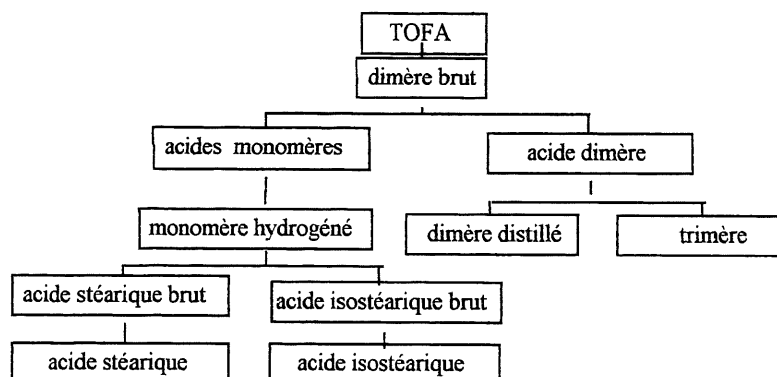


Figure 2. 8 Dimérisation des acides gras du tall oil [DUANE et coll., 1989]

2.7 Les esters lubrifiants

KOCH explique que dans le but d'améliorer la viscosité des huiles minérales, des polymères comme le styrène-butadiène sont généralement rajoutés. Cependant, celui ci est sensible aux forces de cisaillement, provoque la rupture de la chaîne, et par conséquent une baisse de viscosité. Les esters lubrifiants ont connu leur développement pendant la deuxième guerre mondiale en Allemagne. Les basses températures figaient les huiles et les graisses minérales et rendaient de ce fait inutilisables la plupart des véhicules de combat.

La figure clé du développement des huiles synthétiques est le Dr. HERMANN ZORN (1954) de I.G. Farbenindustrie (compagnie allemande). Son double objectif était de pallier aux

conditions extrêmes de température et de contrer les problèmes d'importation. Il a produit en 1927 des lubrifiants à partir de l'hydrogénation de la houille. Il constate que la viscosité augmente avec l'augmentation de la chaîne moléculaire. Aux huiles minérales, il rajouta des huiles végétales pour les améliorer. Un autre problème surgissait, celui de l'instabilité des huiles végétales (huile de ricin) et animales, à l'oxydation et à la température. Il conclua que l'hydroxyle secondaire du glycérol dans la molécule de l'huile sont à l'origine de cette instabilité.

Aujourd'hui, une longue liste de compagnies fournissent les lubrifiants de diesters, on compte Rohm & Haas Chemical Co, Emery Industries Inc., Monsanto Chemical Co., Celanese Corp., Dow Chemical Co., Tennessee-Eastman, Union Carbide et beaucoup d'autres. Quelques unes de ces compagnies commercialisent les lubrifiants prêts à l'utilisation, quant aux autres elles fournissent les produits de base comme Humble, Sinclair, Texaco, Socony-Mobil. En Grande Bretagne, on trouve Esso Petroleum Ltd, British Petroleum, Shell Petroleum et Wakfield. En France on trouve Nyco.

2.7.1 Préparation des lubrifiants d'acides dibasiques

D'après DUKEK et coll. (1962), le groupement ester a une stabilité thermique plus grande que celle de la liaison C - C. Les produits qui entrent dans la préparation de ce type d'esters sont:

- les acides dibasiques à longues chaînes; sébacique, azélaïque et adipique
- les alcools primaires branchés à longues chaînes; 2-éthylhexanol, oxo de C₈, C₉ et C₁₀.
- les acides monobasiques à longues chaînes avec les glycérols.

Les alcools primaires utilisés dans la manufacture des esters dibasiques sont produits selon deux procédés; la réaction oxo et la condensation aldol. La première implique l'addition du monoxyde de carbone et l'hydrogène aux oléfines pour former des aldéhydes à partir desquels l'alcool est produit par réduction. La deuxième fait réagir deux molécules d'aldéhydes pour former un aldéhyde insaturé à partir duquel, les alcools sont produits par réduction.

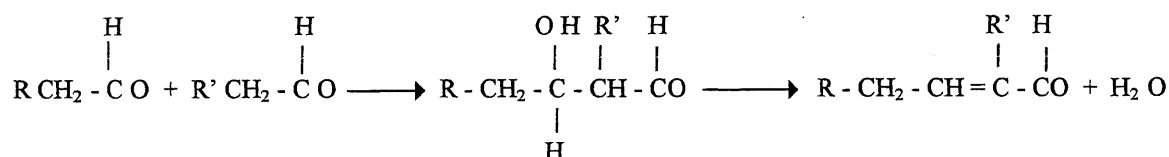


Figure 2.9 Réaction de condensation aldol et formation d'aldéhyde

L'aldéhyde formé se décompose en eau et en aldéhyde insaturé. Il est ensuite hydrogéné pour produire l'alcool primaire.

Le 2-éthylhexanol est formé à partir du n-butyraldéhyde comme suit:

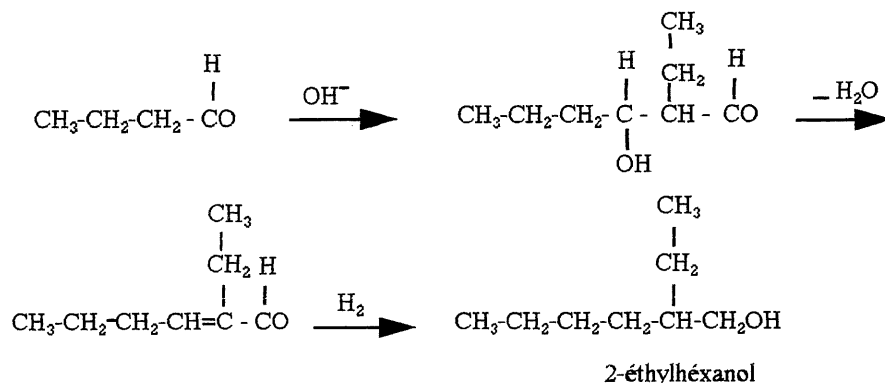


Figure 2.10 Réaction de formation du 2-éthylhexanol

Les acides dibasiques les plus importants utilisés dans la manufacture des esters lubrifiants sont: sébacique, adipique et azélaïque. L'acide pélargonique monobasique est également utilisé, il est produit en même temps que l'acide azélaïque. L'acide adipique (C₆) est produit par oxydation du cyclohexane, cyclohexanol ou cyclohexanone. Les acides azélaïque (C₉) et pélargonique monobasique (C₉) sont produits par oxydation à l'ozone de l'acide oléique produit préalablement par hydrolyse des huiles végétales ou animales:

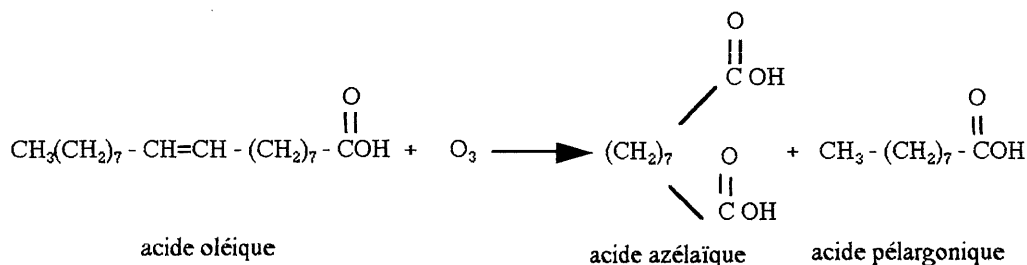


Figure 2.11 Réaction de production des acides azélaïque et pélargonique

D'après LEGAGNEUR (1939), l'acide azélaïque fut entrevu pour la première fois en 1837 dans l'oxydation nitrique de l'acide oléique. Par la suite ce même diacide fut obtenu par Wirz, Buckton, Arpe et d'autres dans l'oxydation de l'huile de coco et l'huile de ricin avec un rendement de 1 kg à partir de 3 kg d'acide oléique. LEGAGNEUR disposait d'un appareil

d'ozonation qui lui permettait l'obtention de l'acide azélaïque par décomposition de l'ozonide de l'acide oléique

L'acide sébacique (C₁₀) est obtenu par distillation et décomposition des savons de sodium produits par hydrolyse alcaline de l'huile de ricin.

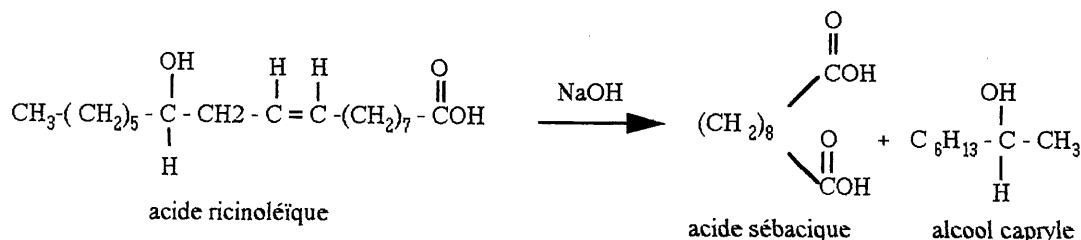


Figure 2.12 Réaction de production de l'acide sébacique

2.7.2 Propriétés physiques des esters dibasiques

Viscosité et point d'écoulement: COHEN et coll. (1947) ont conclu que les caractéristiques suivantes sont identiques pour les hydrocarbures et pour les diesters d'acides dicarboxyliques:

- l'augmentation de la longueur de chaîne augmente la viscosité et l'indice de viscosité en augmentant le point de congélation,
- l'addition de ramifications augmente la viscosité, abaisse le point d'écoulement. L'indice de viscosité lui par contre va dépendre de la longueur de ces ramifications,
- la position des ramifications influence la viscosité et l'indice de viscosité,
- l'addition d'un groupe cyclique augmente considérablement la viscosité mais abaisse beaucoup plus l'indice de viscosité (IV) par rapport aux chaînes aliphatiques.

Les structures les plus favorables sont produites à partir d'acides aliphatiques et d'alcools à ramifications courtes.

Volatilité: à cause du travail à haute température, un minimum de volatilité des lubrifiants est pré requise. Un poids maximal standard de 0,05 % de perte est accepté pour les esters de masse moléculaire de moins de 370-400g équivalent à 19-20 unités par chaîne.

Stabilité à l'oxydation et à la température: les travaux de ATKINS et coll. (1947) ont conclu que la stabilité dépend de la structure des diesters. Leurs tests étaient basés sur un système de bombe où ils faisaient oxyder les esters sans laisser échapper les produits d'oxydation. La stabilité thermique est également fonction de la structure moléculaire plus spécialement celle de l'alcool.

TABLEAU 2.5 INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'ALCOOL SUR L'IV DES DIESTERS D'ACIDE SÉBACIQUE

Alcool	Structure	IV
1 méthyl, 4 éthyl octanol	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	139
2 éthylhexanol	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	154
méthyl butanol	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array} $	156
propanol	$ \begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C} \end{array} $	125

$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \text{C} \quad \text{O} \quad \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_8-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_8-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $
370.6	masse molaire	370.6
20	unité de longueur de chaîne	20
-12.6°	point de congélation °C	-22°
125	indice de viscosité	158
Di (1,3-diméthylbutyl) sébacate		Di (2-éthylbutyl) sébacate

Figure 2.13 Influence de la structure sur le point de congélation et l'IV

$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_4-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array} $		$ \begin{array}{c} \text{C} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{C} \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}_8-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C} \end{array} $
286.4	masse moléculaire	286.4
16	unités de chaînes	16
-41.8°	point de congélation, °C	0°
125	indice de viscosité	125
Di (3-méthylbutyl) adipate		Di (isopropyl) sébacate

Figure 2.14 Influence de la structure de l'acide sur le point de congélation et l'IV

TABLEAU 2.6 INFLUENCE DE LA STRUCTURE DE L'ACIDE SUR L'IV DES DIESTERS
DU 2-ÉTHYLHÉXANOL

Acide	Structure	IV
sébacique	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_8-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	154
azélaïque	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_7-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	146
adipique	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_4-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	121
glutarique	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{C}_3-\text{C}-\text{O}- \end{array}$	106

TABLEAU 2.7 PROPRIÉTÉS DES DIESTERS

Diester	viscosité, cSt			indice de viscosité	point de fluidité °C	point d'éclair °C	point de feu, °C
	100°C	40°C	-40°C				
di-isooctyl azélate	3.30	12.2	1,400	140	-54	218	249
di-2-éthylhéxyle sébacate	2.90	10.3	1,150	138	-59	218	246
di-isodécyl azélate	4.30	17.5	3,580	161	-59	232	271
tridécyl azélate	6.40	33.8	18,700	145	-57	243	293
di-iso-adipate	3.53	13.7	3,100	144	-71	224	252
di-et tri-décyl adipate	5.30	26.7	21,700	135	-57	235	277

DOUGLASS et coll. (1958) de la compagnie Douglass Aircraft Inc., ont synthétisé des esters complexes de tetra orthosilicate et d'autres esters d'alcools monofonctionnels, glycol et acides dibasiques. Ces esters ont été produits par estérification en présence d'excès de glycol et d'alcool simple sous pression inférieure à 30 mmHg et à température de 200°C. L'hydrolyse du produit lui a permis de déterminer les quantités des réactifs. Pour ce calcul, il a établi cette équation:

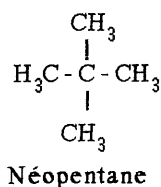
$$X + 2 Y = 2 Z$$

X est le nombre de moles de l'alcool monohydrique (C6 à C9), Y est le nombre de moles du glycol (cyclique, C7 à C10), Z est le nombre de moles de l'acide dicarboxylique (azélaïque et sébacique). La viscosité à 40°C de ces produits est comprise entre 4,08 et 81 cSt, l'IV entre 136 et 223 et le point d'écoulement entre -48 et -73°C.

2.7.3 Préparation des lubrifiants de néopentylpolyols

Les esters de néopentylpolyols sont un type d'ester organique très prometteurs pour les lubrifiants qui exigent un large intervalle de température avec une excellente stabilité thermique et oxydative. Ils possèdent également une bonne propriété à basse température, des indices de viscosité élevés et un bon caractère lubrifiant.

BARNES et FAINMAN (1957) ont attribué la stabilité des esters néopentyls à la structure de base de leurs polyols, le néopentane.



Les polyols généralement utilisés sont le néopentylglycol (NPG), le triméthyloléthane (TME), le triméthylolpropane (TMP), le pentaérythritol (PET) et parfois le dipentaérythritol (DPET). Ils sont des dérivés du pétrole, disponibles sur le marché et faciles à synthétiser.

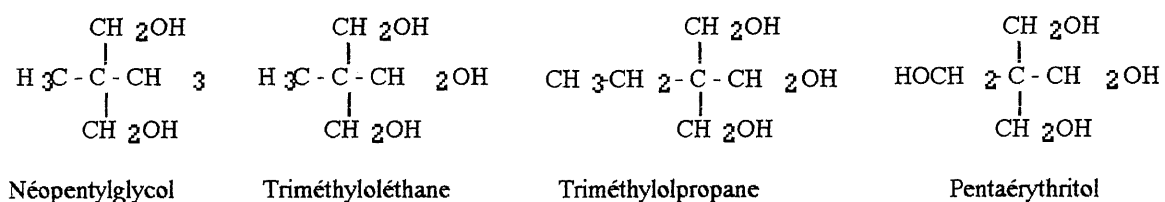


Figure 2.15 Structure des polyols commercialisés

Avec ce type d'alcool, il est très important que les produits qui sont sujets à des conditions sévères de température et d'oxydation soient d'une grande pureté. Il existe deux méthodes de préparation de polyols esters:

Estérification directe: l'alcool et l'acide réagissent ensemble à 100-200°C selon la température d'ébullition de l'acide. Un solvant comme le toluène est utilisé comme agent azéotropique pour évacuer l'eau formée durant la réaction.

Transestérification (alcoolyse): l'acide réagit d'abord avec un monoalcool comme le méthanol et le monoester produit subit une transestérification avec le néopentyl polyol pour former l'alcool d'origine et un autre ester de néopentyl polyol en présence du catalyseur.

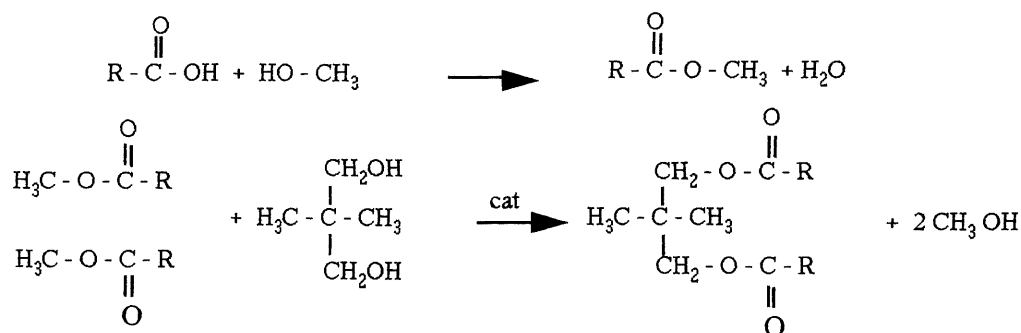


Figure 2.16 Réaction de transestérification d'un monoester en polyester avec le NPG

D'après CRITCHLEY et MILES (1965) les esters du TMP, PET et DPET sont reconnus plus stables par rapport aux esters conventionnels d'acides dibasiques. Cependant, leur viscosité est trop élevée. Pour remédier à cela, ils proposent une formulation à partir d'acides de chaînes courtes et ramifiées. Cette formulation, néanmoins, abaisse l'indice de viscosité. Mais, par un mélange judicieux d'acides aliphatiques et ramifiés, ils ont développé des produits qui répondent aux spécifications de basse température (-40°C) avec une viscosité de 13000 cSt. Les propriétés de volatilité et de stabilité (hydrolyse et température) sont meilleures avec les acides branchés (C8) spécialement avec l'acide 2-éthylhexanoïque.

2.7.4 Propriétés des esters de néopentylpolyols

Stabilité thermique: BARNES et coll (1957) ont décelé que l'absence de l'atome d'hydrogène sur le carbone *Beta* de l'alcool, confère à l'ester une stabilité supérieure. Par contre sa présence sur tel atome, fait que la molécule se décompose à basse température et forme un cycle impliquant l'hydrogène *Beta*. Ce cycle, très instable, se décompose en acide et alcène. Le mécanisme de cette réaction est utilisée comme méthode de préparation de quelques oléfines. Quand le β hydrogène est remplacé par un groupe méthyle comme dans le cas des néopentyl polyols, la forme cyclique n'a pas lieu et la destruction de l'ester doit résulter d'un mécanisme à grande énergie.

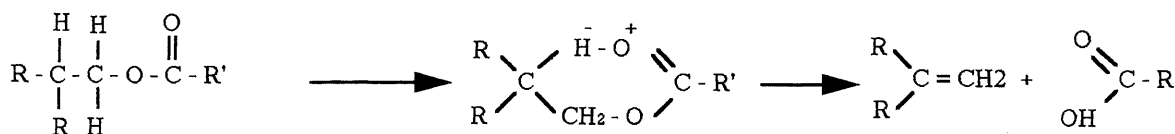


Figure 2.17 Mécanisme de la réaction en présence de l'hydrogène sur le carbone β

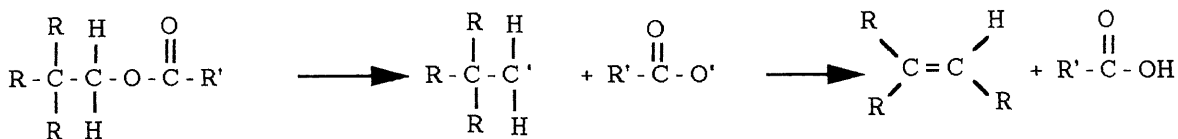


Figure 2.18 Mécanisme de la réaction en l'absence de l'hydrogène sur le carbone β

Stabilité à l'oxydation: la résistance du néopentyl polyol à l'oxydation à des élévations de températures entre 204°C et 260°C peut causer un problème. Dans un test sur l'oxydation - corrosion, effectué sur divers métaux pendant 48h, une importante augmentation de l'acidité et de la viscosité a été observée sur l'ester de triméthylolpropane inhibé. VENTAKATARAMANI et coll. (1989) ont constaté cette dégradation avec tous les esters de ce type d'alcools et sous les mêmes conditions. Cependant, à 218°C, la stabilité est nettement améliorée avec un débit d'air aussi élevé que 96 l/h.

BOYLAN a fait une vaste étude sur la structure et la comparaison des propriétés des différents lubrifiants commerciaux. On a réuni les propriétés des deux lubrifiants synthétiques soient les diesters et les polyesters dans les tableaux 2.7 et 2.8.

SZYDYWAR (1984) a examiné principalement l'effet du groupement ester sur la molécule elle même. Il constate que ce groupement abaisse la pression de vapeur (volatilité) et par conséquent augmente le point d'éclair en créant des dipôles. Par sa propriété de solvation, il dissout les produits de l'oxydation. Le gonflement des élastomères reste le seul inconvénient des esters qui est fonction de la taille de la molécule.

2.8 Méthodes analytiques de détermination de la structure des lubrifiants

L'évolution et l'utilisation accrue des lubrifiants synthétiques a incité les centres de recherche à inventer des méthodes capables de donner des informations sur ces esters. SNEGOSKI (1969) du Naval Research Laboratory a développé des méthodes chromatographiques (HPLC, GC et sur couche mince) pour de telles analyses. Les composés de l'ester sont séparés selon leur volatilité sur chromatographie en phase gazeuse à température programmée. En hydrolysant l'échantillon, il a identifié les acides libres par HPLC. Les polyols par contre, il les a isolé par chromatographie sur couche mince. Ces méthodes sont utilisées non seulement pour identifier les composés mais aussi pour détecter les changements durant le service.

TABLEAU 2.8 PROPRIÉTÉS TYPIQUES DES POLYESTERS [BOYLAN, 1986]

polyol esters	viscosité, cSt			indice de viscosité	point de fluidité °C	point d'éclair °C	point de feu, °C
	100°C	40°C	-40°C				
NPG dipélargonique	2,54	8,60		130	-29	210	214
ester de TMP	3,51	15,40	2,600	105	-59	238	271
ester de PET	4,83	23,80	8,500	127	-59	246	274
ester de PET	4,97	23,10	6,300	146	-59	257	282
ester de PET	5,15	26,0		130	-52	249	285
ester de PET	6,18	33,2		166	-21	288	323

STAVINOHA et coll. (1977) du laboratoire de recherche sur les carburants et les lubrifiants de l'armée américaine a combiné la spectroscopie infrarouge et la chromatographie pour séparer les composants des lubrifiants commerciaux. Il a réalisé un système d'injection à double colonnes sur chromatographe en phase gazeuse avec les conditions suivantes: longueur des colonnes 1,82 m, diamètre de 3,2 mm. La température du four est programmée à 390°C et le système est calibré pour des températures d'ébullition allant jusqu'à 539°C. Par hydrolyse chimique, il a évalué les fractions d'esters en utilisant un mélange de 50 g de KOH dans 250 ml d'éthanol et 50 ml d'eau avec 10 à 12 g de lubrifiant. Le mélange réagit sous reflux pendant 2 heures pour produire l'acide carboxylique et l'alcool. L'acide et l'alcool subissent une extraction avec le diéthyler du mélange basique. L'acide est extrait après acidification de son sel par l'acide chlorhydrique.

COATES (1986) a constaté que la spectroscopie infrarouge joue un rôle majeur dans la détermination de la structure et de la composition des esters lubrifiants. Celle-ci fournit un spectre détaillé sur les groupements qui constituent la molécule de l'ester. Par cette méthode, il a conclu que la majorité des polyesters sont à base de polyols cités précédemment et les acides sont de C5 à C9 et parfois C10.

TABLEAU 2.9 DOMAINES D'APPLICATION DES ESTERS SYNTHÉTIQUES

Groupe	Désignation	Application		Estimation de tonnage en Europe (1984)
		Majeur	Mineur	
MOE	oléates	MWA		< 500
	autres			< 100
DIE	adipates	automobile	aviation ACO	1500-2500
	dimérates	automobile		1000
	azélates	aviation	automobile	< 500
NPE	TMP/PET	aviation	automobile	5000
	acides courts		textile	
	TMP/PET oléates	hydraulique	MWA	5000
ARE	phtalate	ACO	automobile	< 200
	trimellitate	automobile diélectrique		< 200
CXE	divers	automobile		< 100
		épaississeur		

MOE: monoesters

CXE: esters complexes

DIE: diesters

MWA: additifs pour le travail des métaux

NPE: néopentylesters

ACO: huile pour compresseur

ARE: esters aromatiques

2.9 Le potentiel d'application des lubrifiants synthétiques

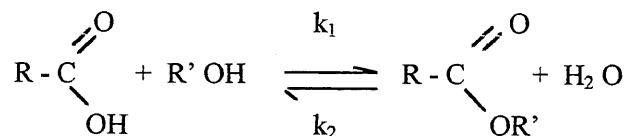
LABELLE et BEAUCHEMIN (1994) du BEE (bureau de l'efficacité énergétique, Québec) ont examiné la rentabilité des lubrifiants synthétiques pour les véhicules routiers ayant un usage intensif ou une énergétique élevée. Les principales compagnies pétrolières introduisent graduellement depuis les années 80 des lubrifiants plus performants qui dépassent les exigences des constructeurs de véhicules routiers. De nombreux essais sur ces véhicules démontrent qu'il est possible d'économiser entre 2 et 6 % sur la consommation énergétique globale. L'utilisateur

de lubrifiants synthétiques bénéficie de plusieurs autres avantages qui, en bout de ligne, se traduisent en dollars bien comptés. Voici quelques un de ces avantages que partagent également les gérants de flottes de véhicules:

- a. la durée de vie des équipements comme le moteur, la boîte de vitesses et le différentiel en raison de la qualité améliorée de lubrification,
- b. la durée de vie même du lubrifiant synthétique qui est de 2 à 4 fois supérieure à celle des huiles minérales,
- c. la réduction de 50 % de l'inventaire du garage puisqu'un nombre restreint de produits synthétiques peut satisfaire les mêmes besoins.

2.10 Estérification des acides carboxyliques

L'estérification est une des premières réactions de la chimie organique: il s'agit de la réaction d'un alcool sur un acide carboxylique pour obtenir un ester et de l'eau. Il est également bien connu qu'elle donne lieu à un équilibre que l'on peut écrire:



où k_1 est la constante de vitesse d'estérification, k_2 est celle de l'hydrolyse. Si l'on veut fabriquer un ester, on utilise souvent la réaction de l'acide sur l'alcool, mais comme elle s'arrête avant transformation totale, par suite de l'équilibre, on doit effectuer une séparation. Lorsqu'on veut produire quantitativement l'ester il faut déplacer l'équilibre soit en utilisant un excès d'alcool ou d'acide, soit en éliminant l'eau du milieu réactionnel.

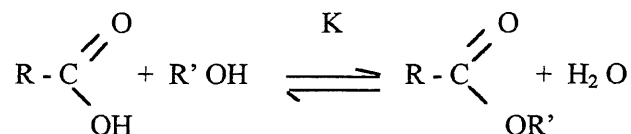
2.10.1 La fonction ester

L'estérification assure la jonction de deux molécules en augmentant la masse molaire; quand on fait réagir un diacide sur un polyol on peut obtenir des macromolécules de masse molaire très importante. Le polytéréphtalate de glycol, polyester, est certainement l'ester le plus connu à cause de ses emplois textiles. La suppression des fonctions acide et alcool réalisée par l'estérification provoque la perte du caractère hydrophile et la possibilité de liaisons hydrogène. Si l'alcool a une faible masse molaire, le point d'ébullition est fortement abaissé. Ce fait est mis

à profit, par exemple pour les analyses par chromatographie en phase gazeuse. Dans tous les cas, la fonction ester apporte une bonne solubilité vis-à-vis des composés organiques.

2.10.2 Aspect thermodynamique

La réaction d'estérification est une réaction équilibrée:



La constante d'équilibre d'estérification K dépend de la nature de l'acide et de l'alcool. Comme la réaction d'estérification est presque athermique, K ne dépend que très peu de la température.

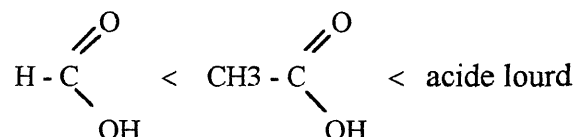
Les constantes sont plus favorables dans l'ordre suivant:

alcool primaire > alcool secondaire > alcool tertiaire.

de plus, on a, en général, l'ordre:

$\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH} > \text{alcool lourd}$

Pour l'influence de l'acide, on notera un ordre inverse:



Il est classique de montrer la courbe donnant le taux de conversion à l'équilibre en fonction du rapport mole d'alcool sur mole d'acide, pour différentes valeurs de k. Si k est faible, l'élimination de l'eau est obligatoire si l'on désire obtenir l'ester.

2.10.3 Mécanisme de l'estérification

Les travaux sur l'estérification sont parmi les plus anciens de la chimie. À propos des équilibres les travaux de BERTHELOT et PEAN DE SAINT GILLES et ceux de GULDBERG et WAAGE datent respectivement de 1862 et 1879. En ce qui concerne la cinétique on peut citer OSTWALD (1885) et GOLDSCHMIDT (1895).

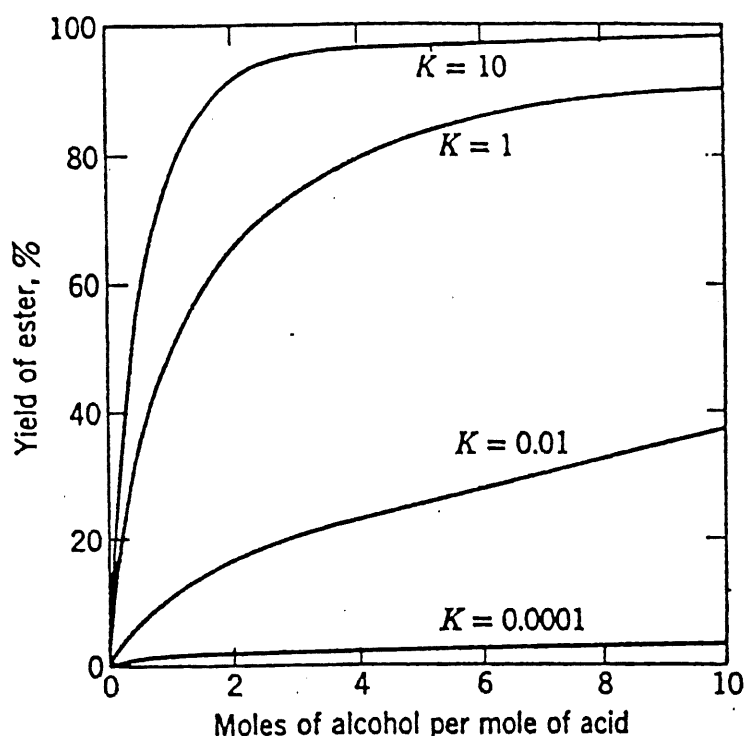


Figure 2. 19 Variation du taux de conversion en fonction du rapport alcool/acide

INGOLD (1953) expose dans son livre une synthèse des travaux sur les mécanismes d'estérification. Notons cependant qu'aucune indication n'est donnée sur les mécanismes faisant intervenir d'autres catalyseurs que les ions H^+ . Pour l'acide étudié (acide oléique) et le milieu (acide organique + alcool), le mécanisme A_{AC2} (fig.2.20) est le plus vraisemblable en présence d'ions H^+ .

SMITH (1939) et coll. ont développé l'équation de GOLDSCHMIDT, en supposant que l'atome H^+ du catalyseur réagit en premier lieu avec l'alcool pour former un complexe $R'OH_2^+$, puis réagit avec l'acide organique. Ce mécanisme a été adopté par plusieurs autres auteurs [DHANUKA et MALSHE en 1977, UNNIKRISHNAN et coll. en 1987, ZHOU et coll. 1984].

La première étape correspond à une protonation réversible de l'oxygène du groupe carbonyle de l'acide carboxylique par fixation d'un proton émanant de l'acide minéral.

La deuxième étape est l'étape décisive en ce sens qu'elle concourt à l'établissement de la liaison carbone-oxygène nouvelle que l'on retrouve dans l'ester final.

La dernière étape est une déprotonation qui se fait avec l'élimination de l'eau.

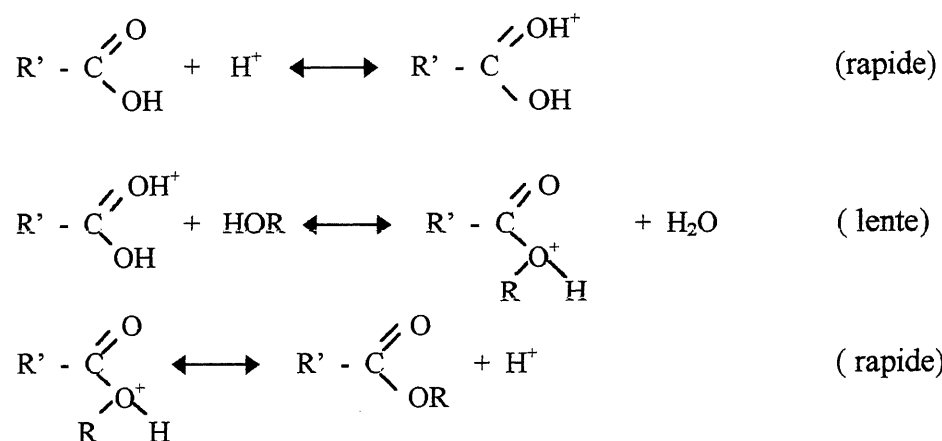


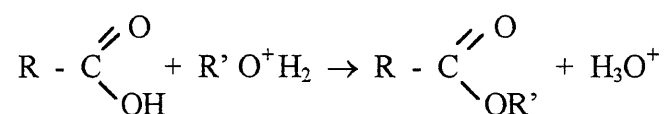
Figure 2. 20 Mécanisme réactionnel A_{AC2} d'INGOLD

Selon TAKABASHI (1989) et coll., durant l'estérification, un complexe est formé dans la phase vapeur entre l'acide et le catalyseur. Cependant, il n'y a pas d'information à propos de la réaction quand les réactifs sont des composés insaturés à haut poids moléculaire. Par ailleurs, URTÉAGER (1986) et coll. ont constaté que le complexe est produit entre le cation du sel métallique et les réactifs stabilisés par la liaison insaturée.

2.10.4 Aspect cinétique

La vitesse de réaction varie avec la nature de l'acide, celle de l'alcool et la nature du catalyseur. Les constantes de vitesse sont plus grandes pour les alcools primaires avec l'ordre cité dans le paragraphe 2.10.2.

L'équation de GOLDSCHMIDT est l'équation la plus couramment employée pour représenter les estérifications acides. En effet pour des estérifications A_{AC2} , elle suppose une étape limitative



En tenant compte du fait que les ions H^+ peuvent protoner soit l'alcool soit l'eau et en posant:

$$r = \{ R' OH \} / K \quad \text{avec} \quad K = \frac{\{ R' OH \} \{ H_3 O^+ \}}{\{ R O^+ H_2 \} \{ H_2 O \}}$$

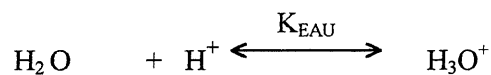
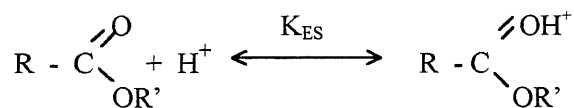
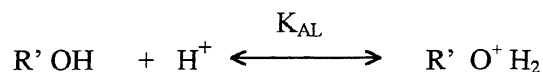
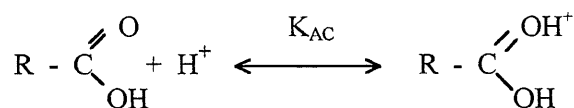
On arrive à l'écriture de la vitesse:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K \left\{ R - \overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \right\} \{ H^+ \text{ total} \} r}{\{ H_2 O \} + r}$$

où $\{ H^+ \text{ total} \}$ désigne la concentration de l'acide introduit comme catalyseur.

Cependant, si l'on accepte le mécanisme A_{AC2} en tenant compte des protonations possibles de l'alcool, l'acide, l'eau et l'ester on arrive à une nouvelle équation.

On introduit les équilibres de protonation:



on obtient alors l'expression suivante:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{K' K_{acide} \left\{ R - \overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \right\} \{ H^+ \text{ total} \} \{ R' OH \}}{1 + K_{acide} \left\{ R - \overset{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}} \right\} + K_{alcool} \{ R' OH \} + K_{ester} \left\{ R - \overset{\text{O}}{\underset{\text{OR}'}{\text{C}}} \right\} + K_{eau} \{ H_2 O \}}$$

Comme pour l'équation de GOLDSCHMIDT, on voit que la réaction est sans ordre, mais il est facile de montrer que la forme de l'équation est exactement la même dans le cas où l'alcool se trouve en excès ou si sa concentration est maintenue constante.

En utilisant les données expérimentales OTHMER et coll. (1950) déterminent l'ordre de la réaction graphiquement, en traçant les différentes fonctions de la concentration C de l'acide libre résiduaire (mole/l) en fonction du temps:

- a. $\log C$ fonction du temps, donne une ligne droite pour le 1^{er} ordre.
- b. $1/C$ fonction du temps donne, une ligne droite pour le 2^{ème} ordre.
- c. $1/C^2$ fonction du temps donne, une ligne droite pour le 3^{ème} ordre de la réaction.

L'équation d'OTHMER suit le modèle du 2^{ème} ordre pour la réaction d'estérification de l'acide oléique avec n-butanol. L'équation du 2^{ème} ordre par rapport à la concentration de l'acide est exprimée comme suit:

$$Kt = \frac{X}{Ao(A-X)}$$

Par la méthode différentielle, RAMASWAMY et coll. (1972) arrivent aussi à un 2^{ème} ordre pour l'estérification de l'isobutanol avec l'acide oléique (alcool/acide = 8 à 10). La vitesse de la réaction augmente avec l'augmentation de la quantité de l'acide sulfurique utilisé comme catalyseur et du rapport alcool/acide.

Selon SANCHEZ et coll.(1992), la réaction de l'acide oléique avec l'alcool oleyl est irréversible et de second ordre en éliminant l'eau continuellement. La vitesse de la réaction est supérieure à la moyenne avec un rapport acide/alcool plus faible. Ils déduisent, que la réaction non catalysée ne contribue pas au taux global de la réaction.

2.10.5 Effet des paramètres variables sur la cinétique de l'estérification

Effet de la température et du catalyseur: Selon l'équation d'Arrhenius, la constante cinétique d'équilibre k est fonction de la température.

$$k(T) = Ae^{-E/RT}$$

où: A est le facteur préexponentiel, E est l'énergie d'activation et R est la constante des gaz parfaits.

SHAHA et coll. (1982) ont produit à 22°C, 20,1% de n-butylacétate sous l'effet du catalyseur stéaronaphthalène sulfonique (réactif de Twitchell) après 24h de réaction. Cependant, à 117°C, 67,7% d'ester ont été produit après 5 h de réaction. En théorie, la constante d'équilibre n'est pas affectée par la présence du catalyseur. Mais en pratique, l'addition de 3 à 5% d'acide sulfurique ou chlorhydrique à un mélange équimolaire d'éthanol et d'acide acétique accélère l'estérification, et produit la même quantité d'ester [OTHMER et coll.]. Plusieurs acides minéraux et organiques peuvent être utilisés comme catalyseurs: l'acide sulfurique, chlorhydrique, perchlorique, l'oxyde de zinc, et l'acide *p*-toluène sulfonique. En augmentant la quantité du réactif de Twitchell jusqu'à 0,8 % par rapport à l'acide, SHAHA et coll. augmentent la conversion de 40,9 jusqu'à 63,8 % pendant l'estérification de l'acide acétique avec le n-butanol.

Par sa nature, le catalyseur pourrait ou non réagir avec l'alcool avant de catalyser la réaction, changeant ainsi, le mécanisme de la réaction chimique. Ce dernier cas a été observé par DHANUKA et coll. avec l'acide sulfurique. L'acide *p*-toluène sulfonique ainsi que l'acide perchlorique ne provoquent pas ce phénomène et ne compliquent pas l'interprétation cinétique.

OTHMER et coll. (1950), LING et GEANKOPLIS (1958), ont constaté que 1,2% est plus d'acide sulfurique comme catalyseur, favorise l'hydrolyse si l'eau n'est pas éliminée. L'effet du catalyseur sur K selon OTHMER est un effet négatif. Mais d'après l'étude de SANCHEZ (1992) et RAMASWAMY (1972), l'augmentation de la quantité du catalyseur favorise la vitesse de la réaction indépendamment de la température et du ratio molaire acide/alcool. Ils constatent que l'effet de la température est positif sur la vitesse de réaction.

EL-NOAMANY et coll. (1992) ont étudié l'estérification de l'acide oléique avec l'isobutanol en tenant compte de l'hydrolyse et de la nature du catalyseur. Avec 0,02 M d'acide sulfurique et 9,4 de ratio molaire alcool/acide, la constante de la réaction *k* était de 3,8 l/mole.h. En utilisant la résine cationique Amberlite IR-120, la constante ne dépassait pas 0,0385 l/ mole.h. Ils concluent alors, que les résines échangeuses d'ions sont inadéquates dans l'estérification catalytique des acides gras à longues chaînes moléculaires.

Effet du ratio molaire alcool/acide: Plusieurs auteurs, ont démontré que le taux de la réaction r (conversion en fonction du temps, $r = dx/dt$) augmente avec l'augmentation du ratio molaire alcool/acide. OTHMER et coll. ont atteint un rendement de 98,95% en utilisant un rapport supérieur à 5. La présence de l'alcool en excès est l'une des méthodes les plus utilisées pour réaliser l'estérification.

Effet de la structure des réactifs: MENSCHUTKIN (1879) s'est intéressé à l'étude comparative des taux d'estérification et des constantes d'équilibre d'un grand nombre d'acides et d'alcools. Il a constaté des différences considérables entre les taux et les limites d'estérification des alcools primaires, secondaires et tertiaires (tableau 2.7) avec l'acide acétique à 155°C.

TABLEAU 2.10 EFFET DE LA STRUCTURE DE L'ALCOOL SUR LA CONSTANTE D'ÉQUILIBRE D'ESTÉRIFICATION [MENSCHUTKIN]

Alcool	Conversion (%)		K
	1 heure	limite	
Primaire			
méthanol	55,59	69,59	5,24
éthanol	46,95	66,57	3,96
propanol	46,92	66,85	4,07
Secondaire			
isopropanol	26,53	60,52	2,35
isobutanol	22,59	59,28	2,12
Tertiaire			
tert-butyl	1,43	6,59	0,0049

Les résultats obtenus par MENSCHUTKIN montrent que la structure des alcools joue un rôle déterminant sur le taux d'estérification. Le méthanol est l'alcool primaire qui réagit le plus. L'alcool tertiaire (tert-butyl) a non seulement un taux très faible d'estérification, mais aussi, une déshydratation facile, pour former un hydrocarbure insaturé. L'étude de MENSCHUTKIN sur l'effet de la structure avec l'isobutanol montre que les acides ramifiés s'estérifient plus lentement que les acides aliphatiques et l'introduction d'un noyau aromatique ralenti d'avantage l'estérification.

Le dépouillement des résultats cinétiques d'estérification en milieu acide est donc très complexe. On doit tenir compte de la réaction inverse si l'eau n'est pas éliminée, et, pour des alcools secondaires ou tertiaires, on peut être amené à envisager d'autres mécanismes en parallèle avec le mécanisme A_{AC2} , rendu plausibles par des racémisations partielles.

À partir de cette large recherche bibliographique, on constate que l'estérification n'est pas une réaction simple, et principalement, lorsqu'il s'agit d'un mélange d'acides, comme est le cas avec le tall oil. Notre but est donc de convertir les acides gras du tall oil par l'estérification catalytique, en utilisant les moyens mis en oeuvre par les différents auteurs pour un maximum de conversion en un temps plus court et sans affecter la couleur du produit. L'ester doit avoir un caractère lubrifiant et doit répondre aux spécifications d'une huile hydraulique de grade iso compris entre 32 et 46.

CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans ce chapitre, sont décrits les réactifs, l'installation et les étapes de production des esters à partir du tall oil. Nous avons tout d'abord analysé par infrarouge et par HPLC les acides gras du tall oil pour les identifier et confirmer leur présence dans le tall oil.

Les étapes suivies pour produire un ester sont divisées en deux phases principales: la réaction d'estérification et la phase de purification. Cette dernière est plus longue que la première et peut durer 3 à 4 fois plus que l'estérification. Afin de réduire le temps de purification de l'ester, il est nécessaire d'obtenir le taux le plus élevé possible de conversion. Pour ce faire, on s'est appuyé sur les lois de déplacement de l'équilibre en éliminant l'eau continuellement du système. La méthode utilisée pour extraire l'eau est appelée "distillation azéotrope".

Afin de voir l'effet de la structure des alcools sur la conversion des TOFA, nous avons utilisé trois types d'alcools: alcools monohydriques (primaires, secondaires et tertiaires), un diol et des polyols solides.

La vitesse d'estérification n'est pas suffisante pour une production sans l'utilisation de catalyseur. L'acide utilisé dans nos expériences est le *p*-toluène sulfonique reconnu comme l'un des meilleurs catalyseurs acides à estérifier les acides gras à longues chaînes.

3.1 Les réactifs

3.1.1 Les acides gras du tall oil (TOFA)

Les TOFA (tall oil fatty acids) est une fraction du tall oil de haute pureté en acides gras. Ils sont produits par la compagnie Hercules Canada, par fractionnement sous vide à Burlington en Ontario sous le nom de Pamak C2. Le Pamak C2 est un liquide de couleur jaune pâle (ambre) huileux et de composition uniforme (annexe 3). Il est constitué principalement d'acide mono- et di-insaturés respectivement l'acide oléique et l'acide linoléique de chaînes aliphatiques de 18 atomes de carbone. À présent, le Pamak C2 est largement utilisé dans la manufacture des

laques, des vernis protecteurs pour les voitures ainsi que dans plusieurs autres produits chimiques comme les émulsifiants, les désinfectants et les détergents. Le fournisseur principal au Canada est la compagnie Hercules Inc. Son prix de revient est de 234 \$ le baril et 0,73 \$ le litre.

Spécifications des TOFA utilisés

Acides gras	93%	Densité à 15°C	0.911 g/cm ³
Insaponifiables	5%	Point d'ébullition	350°C
Acides résiniques	2%	Tension de vapeur à 20°C	< 1mmHg
Congélation	en dessus de 10°C	Température d'auto-inflammation	315-371°C

Analyse par infra-rouge

L'analyse du Pamak C2 par infrarouge nous a permis de déterminer les différents groupements présents dans notre produit. La position de ces derniers n'est pas sans importance. Le groupement carbonyle apparaîtra à un nombre d'ondes différent une fois que l'acide est converti en ester. Le spectromètre à infrarouge utilisé est de type Nicolet 5DX avec un détecteur DTGS KBr.

Sur le spectre du Pamak C2 (figure 3.1), la région 3000 -2800 cm⁻¹, représente la bande d'absorption de la liaison carbone - hydrogène C - H, que l'on va retrouver sur tous les autres spectres des esters obtenus. La région 1800 - 1700 cm⁻¹, est celle du groupement carbonyle des acides gras C = O. La conversion de l'acide en ester est détectée par la position du carbonyle qui se déplace vers la droite. La région 1500 - 1300 cm⁻¹, représente la bande C-H de liaison carbone - hydrogène de la chaîne aliphatique. La région 1300 - 1000 cm⁻¹, est la liaison simple C-O. La région 1000 - 400 cm⁻¹, représente le squelette principal de la chaîne.

Analyse par chromatographie en phase liquide (HPLC)

Afin de confirmer la présence des deux acides majeurs des TOFA, nous avons préparé un standard de 1000 ppm de concentration dans le méthanol en utilisant des produits purs.

Afin de différencier le pic de l'acide oléique de celui de l'acide linoléique, nous avons injecté l'acide linoléique pur. Nous avons enregistré le temps de rétention. Dans la seconde

étape, nous avons injecté le standard que nous avons préparé, et on a procédé par comparaison. Sur la figure 3.2 est présenté le spectre du Pamak C2 obtenu par l'HPLC.

Les conditions opératoires de l'analyse par HPLC sont les suivantes:

Phase mobile: acétonitrile, tétrahydrofurane, 0.1% acide phosphorique (50.4: 21.6: 28)

Spécification de la colonne: SUPELCOSIL LC-8, 15 cm x 4.6 mm, 3 μ particules

Débit	1 ml/min
Température	ambiante
Détecteur	UV 215 nm
Injection	50 μ l phase mobile

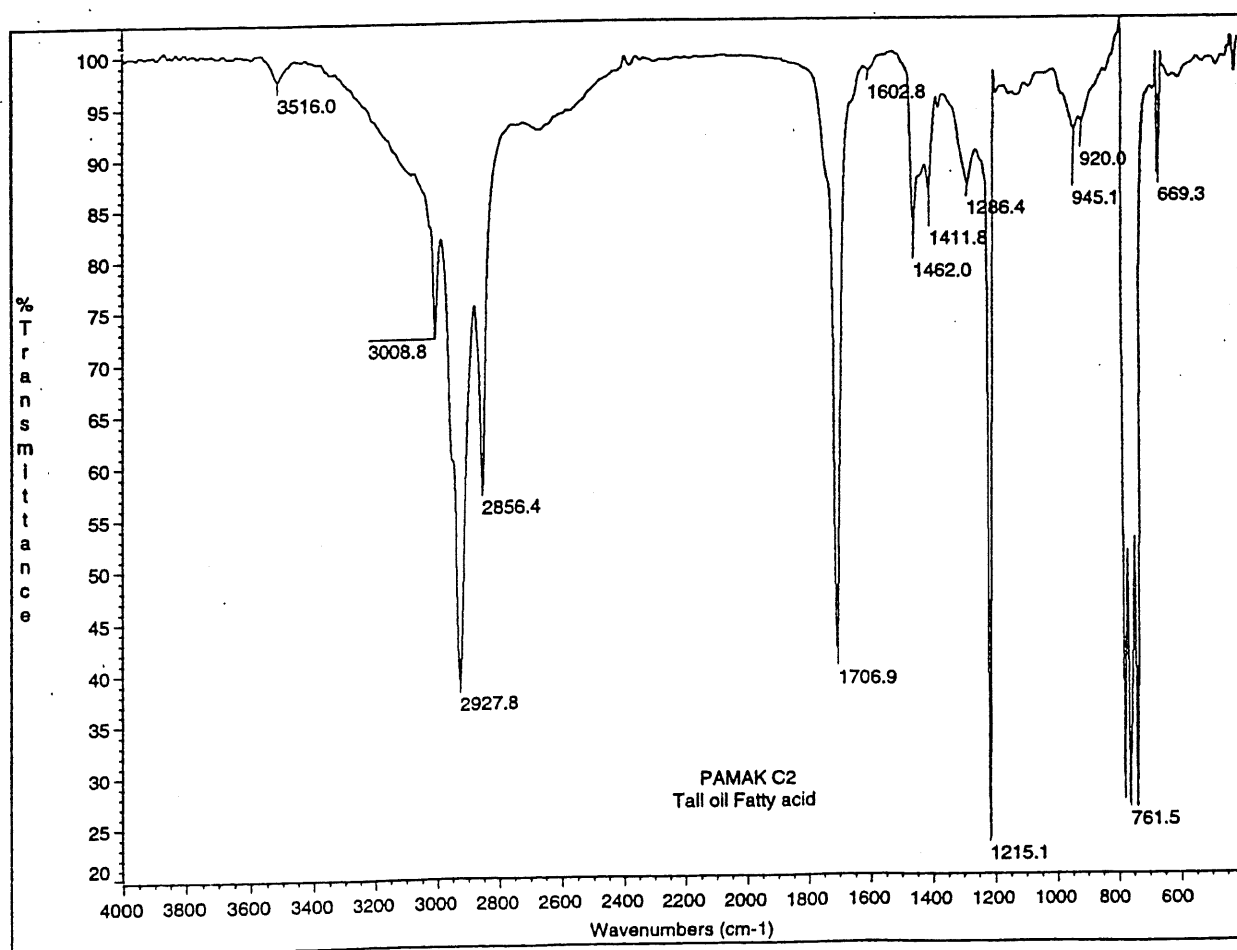


Figure 3.1 Spectre infra-rouge du Pamak C2

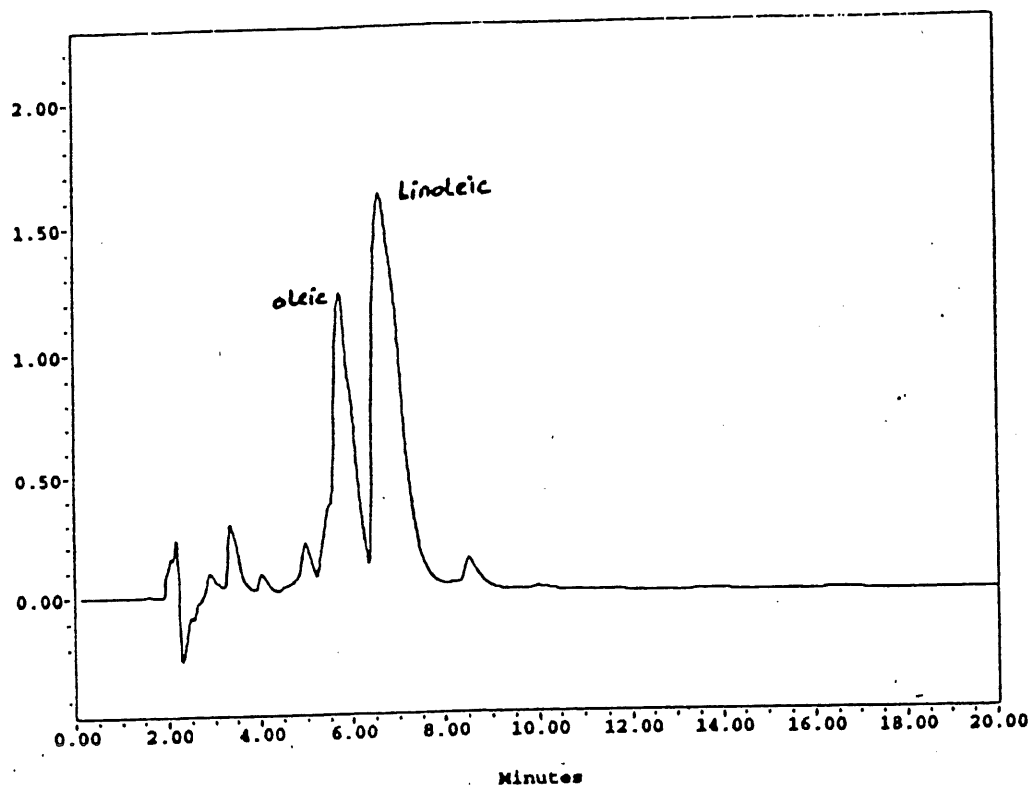


Figure 3.2 Spectre HPLC du Pamak C2

Dans le but de déterminer le taux de conversion et l'amélioration des propriétés, nous avons mesuré les propriétés rhéologiques et l'indice d'acide de départ des TOFA (tableau 3.1) par les méthodes ASTM décrites à l'annexe 1.

TABEAU 3.1 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES TOFA

Méthodes	Propriétés	Valeurs
ASTM D-445, D-446	viscosité à 40°C, cSt	17,86
	viscosité à 100°C, cSt	4,65
ASTM D-2270	indice de viscosité	194,95
ASTM D-97	point de fluidité, °C	-11
ASTM D-92	point d'éclair, °C	207
ASTM D-92	point de feu, °C	227
ASTM D-664	indice d'acide, mgKOH/g	191

3.1.2 Les alcools

Les alcools monohydriques

En se basant sur la relation structure-propriété, il est nécessaire et judicieux de travailler avec des alcools ramifiés et voir la possibilité d'obtenir des esters à caractère lubrifiant. Dans le cas des alcools à faible poids moléculaire, on utilise des quantités d'alcools en excès allant jusqu'à 35 fois le poids de l'acide [MARVIN (1954)]. Ces alcools sont volatils et leur point d'ébullition est inférieur à celui de l'eau. La position du groupement OH dans ces alcools détermine leurs propriétés. Le point d'ébullition augmente graduellement avec l'augmentation de leur poids moléculaire. Cette augmentation est de 20°C pour chaque groupe de CH₂ ajouté dans la chaîne, et il diminue par une accumulation de groupes méthyles.

La structure de l'alcool a un effet considérable sur le taux de conversion des acides gras. Dans nos expériences nous avons utilisé trois types d'alcools: primaire, secondaire et tertiaire. Les caractéristiques de ces alcools sont représentées dans le tableau 3.2.

L'éthylène glycol: L'éthylène glycol est un diol (2 OH sur des carbones différents contrairement au polyol). Il est incolore, inodore, avec un point d'ébullition assez élevé. C'est un liquide hygroscopique complètement miscible avec l'eau et avec plusieurs solvants organiques. Il cause de graves dommages et même la mort. Il est largement utilisé comme antigel pour les véhicules automobiles et dans d'autres domaines industriels. Il peut s'estérifier avec des agents conventionnels comme des chlorures d'acides et des acides anhydres, et il peut entrer dans la formulation d'huiles lubrifiantes.

Caractéristiques du diol

Formule chimique	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
Poids moléculaire	64 g/mole
Point de fusion	- 16°C
Point d'ébullition	197°C
Densité	1,113

TABLEAU 3.2 CARACTÉRISTIQUES DES MONOALCOOLS

Monoalcools	éthanol	iso-propanol	iso-butanol	tert-butyl	2-octanol
Formule chimique	$C_2H_5 OH$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ C - CH_2 OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH - CH_2 OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	$(CH_3)_3 C OH$	$\begin{array}{c} CH_3CHOH \\ (CH_2)_5CH_3 \end{array}$
Poids moléculaire, g/mole	46	60,09	74,12	74,12	130,23
Densité,	0,82	0,78	0,81	0,78	0,82
Point d'ébullition, °C	74	82,5	108	82,41	174-181

Les alcools polyhydriques

Le néopentylglycol: Le NPG ($C_5 H_{12} O_2$) ou bien le 2,2-diméthyl-1,3-propanodiol, ou bien encore le diméthyltriméthylène glycol est un solide blanc cristallin à température ambiante. Il contient 57.66% de C, 11.61% d'H et 30.73% d'O. Sa solubilité dans l'eau est de 65% par poids. Il est légèrement soluble dans l'alcool et l'éther mais relativement insoluble dans les alcanes. Deux groupement d'hydroxyles primaires provenant de la structure 1-3 diol rendent ce glycol très réactif comme intermédiaire chimique. La configuration gem-diméthyle est responsable de l'exceptionnelle stabilité hydrolytique, thermique et aux rayonnements UV des dérivés du néopentyl glycol. À l'échelle commerciale, le NPG peut être produit à partir de la condensation alcaline de l'isobutyraldéhyde avec deux moles de formaldéhyde (réaction croisée de Cannizzaro et d'aldol). Aux États-Unis, le NPG est produit par la compagnie Texas Eastman, et par la division Badische, BASF. Il est utilisé comme produit intermédiaire dans la fabrication de résines de polyesters, de polyuréthanes, de lubrifiants synthétiques, de plastiques et autres polymères. Il est peu coloré, a une bonne résistance aux variations de température et il est hydrolytiquement stable. Ces propriétés que l'on retrouve dans les polyesters insaturés formés à partir de NPG leur confèrent une excellente stabilité, et l'ajout de polyesters synthétisés à partir de NPG confère un bon contrôle de la viscosité aux lubrifiants à haute performance utilisés dans l'aviation.

Le triméthylolpropane: le TMP ou le 2 - éthyl -2- hydroxyméthyl -1, 3- propanédiol, est un solide triédrique blanc. Il est non toxique. Il est produit par condensation du n-butyraldéhyde avec le formaldéhyde en présence d'un alcalin. Le TMP est utilisé dans la production de polyesters et mousses de polyéthers uréthanes, ainsi que dans la production de produits de recouvrement, lubrifiants sythétiques. La compagnie américaine " Celanese Chemical Compagny" au Texas, est le seul producteur de TMP aux États-Unis.

Le pentaérythritol: Le PET 2,2 bis (hydroxyméthyl) -1,3 propanédiol, ou tétraméthylol est un alcool néopentyl tétrahydrique découvert accidentellement. C'est un sous produit de la réaction entre un formaldéhyde impur et de l'hydroxyde de baryum; les impuretés se sont révélées être de l'acétaldéhyde qui a condensé en milieu alcalin avec le formaldéhyde, pour former le pentaérythritol.

TABLEAU 3.3 CARACTÉRISTIQUES DES POLYOLS

Alcools polyhydrique	néopentylglycol (NPG)	triméthylolpropane (TMP)	pentaérytritol (PET)
Formule chimique	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{HOCH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$
Poids moléculaire, g/mole	104,15	134,18	136,15
Point d'ébullition, °C	208	56 - 58	276°C à 4 kPa (30 mm/Hg)
Point de fusion, °C	123-127	-	261 -262°
Densité,	1,066	1,045	1,396

C'est un alcool cristallin, blanc, inodore, Il n'est pas hygroscopique, pratiquement non volatil et stable. Il se sublime lentement en le chauffant. Il est peu soluble dans l'eau froide et

rapidement solubilisé dans l'eau chaude; sa solubilité dans l'alcool et autres solvants organiques est faible. Il cristallise sous forme tétragonale, mais à des températures supérieures à 270°C; on le retrouve sous forme de cristaux cubiques. Les études ont démontré que le PET est non toxique. Mais sous forme de poudre fine, il peut former des explosifs; la concentration minimum pour être explosif est de 30 g/m³, et la température minimum nécessaire à l'ignition est de 450°C. Le pentaérythritol est obtenu à partir de la réaction de l'acétaldéhyde avec le formaldéhyde en milieu alcalin; dans un premier temps, l'atome hydrogène de l'acétaldéhyde se condense avec le formaldéhyde lors de trois réactions séquentielles d'aldolisation, pour former le pentaérythrose; cette réaction, catalysée par une base est réversible; le pentaérythritose est ensuite réduit en pentaérythritol dans une réaction croisée de Cannizzaro, impliquant le formaldéhyde; cette réaction est une réaction irréversible et une quantité stœchiométrique de base est consommée. Théoriquement, quatre molécules de formaldéhyde réagissent avec une molécule d'acétaldéhyde en consommant une mole de base; néanmoins, il est préférable d'avoir un excès de formaldéhyde pour éviter l'auto-condensation de l'acétaldéhyde. En optimisant le rapport, on peut obtenir un rendement de 91% de mono-pentaérythritol de grande pureté. Son utilisation entre dans de nombreux produits de revêtement de surface. Les esters de PET, dérivés d'acides de 6 à 10 carbones sont utilisés comme base dans les lubrifiants à haute performance (réacteurs, turbines). Ils possèdent une excellente stabilité thermique avec un point d'écoulement relativement bas. Il est utilisé également comme additif pour les lubrifiants à base d'huiles minérales pour améliorer l'indice de viscosité et comme dispersant dépourvu de cendres pour éviter les dépôts. Les esters de PET avec les acides carboxyliques à chaînes plus longues, 8 à 12 carbones sont utilisés comme plastifiants dans les résines de polyvinyle. Il réagit avec l'acide nitrique pour donner un explosif.

3.1.3 Le catalyseur

Plusieurs catalyseurs accélèrent la réaction d'estérification. En général, les catalyseurs les plus utilisés sont des acides minéraux forts, particulièrement, l'acide sulfurique et chlorhydrique. Cependant, pour estérifier des acides gras à longues chaînes, il est recommandé d'utiliser des catalyseurs aromatiques sulfoniques comme l'acide benzène-sulfonique et l'acide *p*-toluène sulfonique. Notre choix a été porté sur le *p*-toluène sulfonique car il a fait l'objet de plusieurs recherches dans le domaine des lubrifiants.

L'acide p-toluène sulfonique

Il est obtenu par sulfonation du toluène avec l'acide sulfurique. L'action de la sulfonation catalytique est attribuée à la formation intermédiaire de composés entre le radical $-SO_3H$ et le groupe alkyle de l'alcool. Sa solubilité dans l'eau est de 67 g/100ml.

formule chimique	$C_7H_8O_3S$
Masse molaire	172,2 g/mole
Point de fusion	38°C
Point d'ébullition	140°C

3.1.4 Le solvant

L'utilisation des solvants est nécessaire pour mieux entraîner l'eau formée au cours de la réaction tout en maintenant le mélange réactionnel à son point d'ébullition. Nous avons utilisé le toluène dans toutes nos expériences. Il forme un mélange azéotropique avec l'eau produite par la réaction. La condensation de la vapeur azéotropique donne deux phases distinctes dans le piège à eau.

3.2 Le montage expérimental

L'installation que nous avons utilisée (figure 3.3) est un réacteur de 5 litres, tricol. Il est surmonté d'un thermomètre pour mesurer le point d'ébullition du mélange réactionnel et d'un condenseur. Un piège azéotropique, appelé 'Dean Stark' est relié entre le réacteur et le condenseur pour recueillir l'eau produite de la réaction. Le piège est menu de deux tubes, l'un assure le passage de la vapeur au condenseur, et l'autre sert de trop plein pour le solvant. Le système est chauffé à l'aide d'un chauffe ballon électrique, relié à un régulateur de température. L'agitation est assurée par un barreau et plaque magnétique.

3.3 Les étapes de production

Pour produire un ester, il a fallu effectuer deux étapes principales: la réaction d'estérification et la purification du produit.

3.3.1 Processus de l'estérification

Les acides gras du tall oil, l'alcool, le solvant et 2% de catalyseur par rapport à l'alcool sont introduits dans le réacteur après être pesés. On chauffe graduellement jusqu'à ébullition du mélange. Cette température dépend de l'alcool utilisé. Elle est près de 100°C pour l'éthanol, l'isopropanol, l'isobutanol le tert butyl et 132°C pour le 2-octanol. Avec les polyols solides, le point d'ébullition est beaucoup plus élevé (180°C et plus).

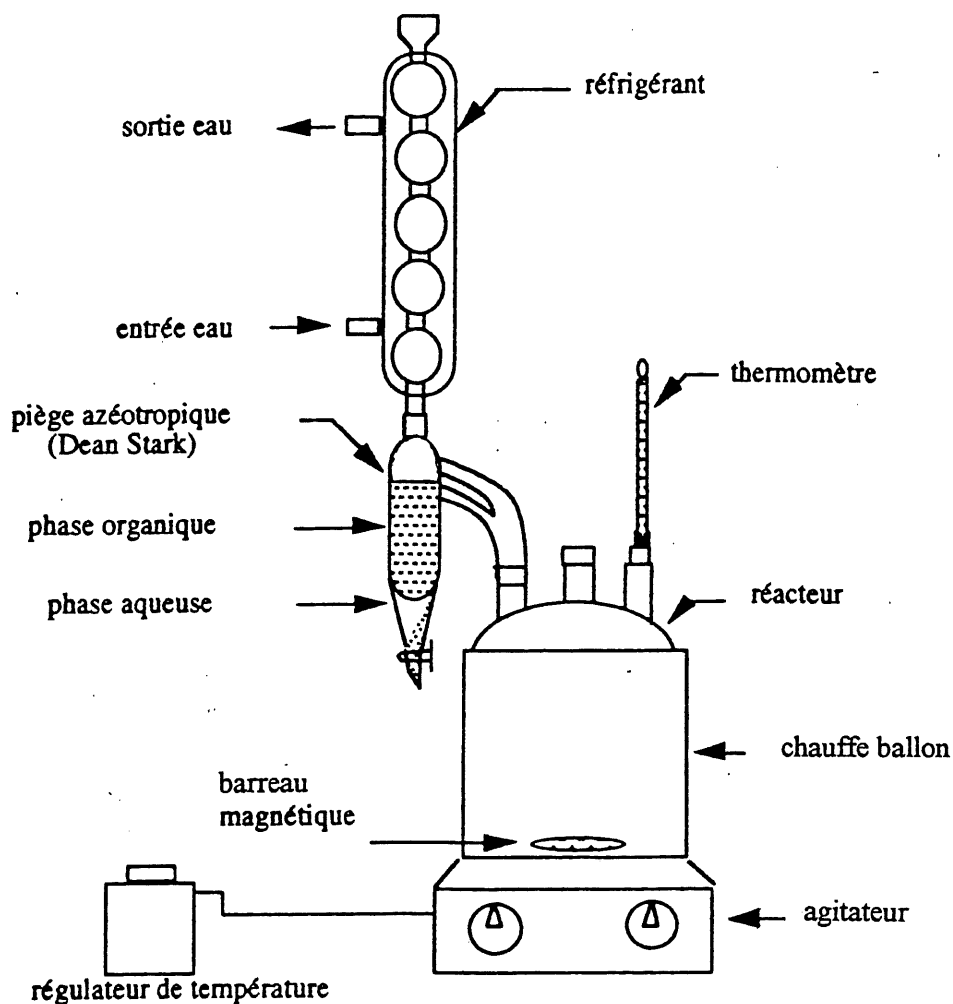


Figure 3.3 Schéma de l'installation de la réaction d'estérification

Les monoalcools forment au point d'ébullition une vapeur azéotrope ternaire composée de solvant, d'alcool et d'eau produite de la réaction. Les polyols forment quant à eux

une vapeur azéotropique binaire composée uniquement de solvant et d'eau. La réversibilité de l'estérification ne permet pas un bon rendement de l'ester et tend plutôt vers l'équilibre si l'ester et l'eau coexistent dans le système. Pour éviter cet équilibre, nous avons adopté la distillation azéotropique pour entraîner l'eau en dehors du réacteur et ceci est assuré principalement par le solvant.

La vapeur est entraînée vers le condenseur pour donner une fois condensée une phase homogène avec l'éthanol, l'isopropanol et deux phases avec l'isobutanol, le 2-octanol et les polyols.

Avec les polyols, les réactions se passent dans un milieu hétérogène au début de la réaction. À cause de la haute densité des polyols, ils ont tendance à décanter au fond du réacteur. Il est important de remettre le solide en suspension permanente jusqu'à sa solubilisation complète. Pour se faire, une agitation vigoureuse était nécessaire et indispensable car elle influence positivement la cinétique de la réaction de solubilisation.

3.3.2 Purification des produits

Cette étape est d'une grande importance (figure 3.4). Elle dure plus longtemps que celle de l'estérification à cause des lavages répétés de l'ester. L'ester brut contient le catalyseur dissous, le toluène, l'alcool résiduaire et l'acide résiduaire dans le cas d'une conversion incomplète. Après refroidissement, on fait subir à l'ester un premier lavage à l'eau distillée pour éliminer le *p*-toluène sulfonique soluble dans l'eau. On fait ensuite une neutralisation avec une solution alcaline de 2% de Na_2CO_3 pour éliminer toute trace d'acide résiduaire. Il fallait tenir compte de l'existence non seulement des acides gras résiduaire mais aussi des acides résiniques. Il est à noter, que nous avons effectué une estérification sélective des acides gras du tall oil en agissant sur la température. Afin d'éviter l'estérification des acides résiniques, nous avons opéré avec une température n'excédant pas 180°C (la température d'estérification des acides résiniques est de 260°C). Par conséquent, la présence de ces acides a été constatée par la production d'une forte émulsion difficile à briser. Pour contrer ce problème, nous avons utilisé une solution saturée de NaCl et deux étapes de centrifugation. On a effectué ensuite un deuxième lavage à l'eau pour neutraliser la base utilisée précédemment. Les opérations de lavage entraînent beaucoup d'eau, et pour débarrasser l'ester de cette eau, on le faisait sécher

plusieurs fois avec du Na_2SO_4 anhydre. Afin de clarifier l'ester, une filtration était nécessaire en utilisant du papier filtre à grammage moyen. La distillation sous vide est l'étape finale de purification de l'ester. À ce niveau, on débarrasse l'ester de l'alcool résiduaire, le toluène et l'eau. Un barbotage à l'azote est effectué durant la distillation pour chasser l'air du système. Dans le cas où l'air est présent, l'ester pourrait s'oxyder sous l'effet de l'oxygène et de la haute température. La distillation se déroule à 200-250 °C et un vide de 2-3 mm/Hg.

Pour vérifier la pureté de l'ester, on prélevait des échantillons à intervalles réguliers, et les analysait par chromatographie en phase gazeuse. On arrêtait la distillation lorsque aucune trace de toluène ou d'alcool n'apparaissait sur le chromatogramme.

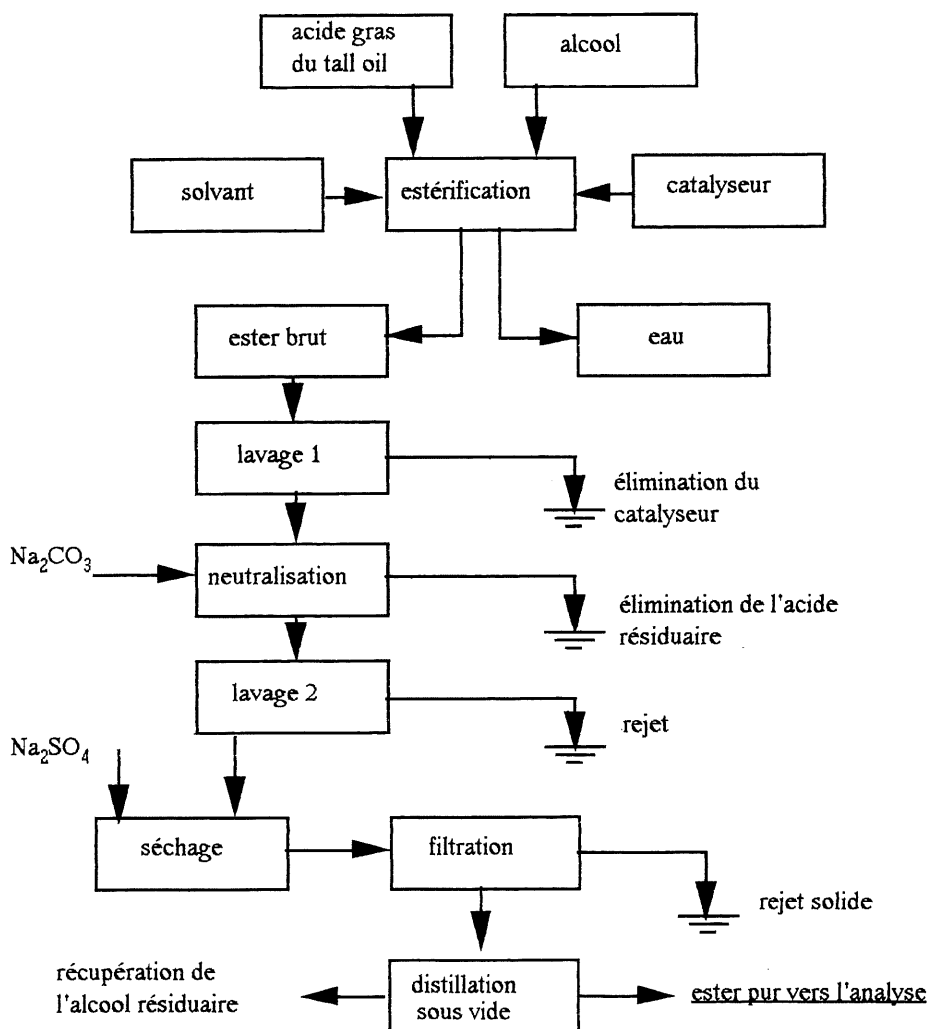
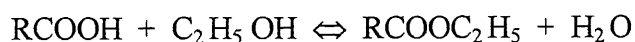


Figure 3.4 Les étapes de synthèse et de purification de l'ester des TOFA

3.4 Résultats expérimentaux des estérifications

3.4.1 Estérification avec l'éthanol

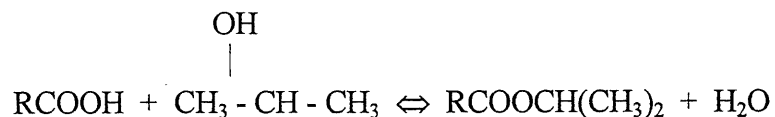
Pour produire l'oléate d'éthyle, nous avons introduit 20 moles d'éthanol pour 281,44g des TOFA (cette masse correspond à une masse moléculaire moyenne en tenant compte de la présence égale de l'acide oléique et l'acide linoléique dans les TOFA). Nous avons ajouté 200 ml de toluène et 2% (massique) de *p*-toluène sulfonique par rapport à l'alcool (ces conditions seront les mêmes pour la plupart de nos expériences). Après chauffage, l'eau, le solvant et l'éthanol ont donné un reflux à 78°C. On a arrêté la réaction après 6 heures. Le produit était de couleur jaune pâle et de faible viscosité apparente. À cause de la forte dilution du produit, on a procédé à une distillation préliminaire de l'alcool sur un distillateur rotatif avant de purifier l'ester. La réaction d'estérification des acides gras du tall oil avec l'éthanol est:



La masse molaire de l'oléate d'éthyle est de 311,45 g/mole avec une densité de 0,87 g/ml. La mesure de la conversion sera faite à partir de l'indice d'acide résiduaire.

3.4.2 Estérification avec l'isopropanol

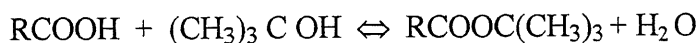
Pour produire l'oléate d'isopropyl, nous avons introduit 20 moles d'isopropanol (1541ml) pour une mole d'acides gras. Le reflux de la vapeur azéotropique est apparu à 94°C. Tout comme l'éthanol, la phase condensée est homogène et la conversion des TOFA sera déterminée à partir de l'indice d'acide. La réaction d'estérification des acides gras du tall oil avec l'isopropanol est:



Le produit a une masse moléculaire de 341,53 g/mole et une densité de 0,86 g/ml

3.4.3 Estérification avec le tert butanol

Le tert butyl est un alcool solide à température ambiante. Après l'avoir fondu à 50°C, nous avons mis 1400 ml (15 moles) dans le réacteur avec le reste des réactifs. Après chauffage, l'ébullition du mélange a eu lieu à 94°C avec apparition d'une phase toujours homogène.



3.4.4 Estérification avec l'isobutanol

On a introduit 367,8 ml d'iso-butyl qui correspondent à 4 moles d'alcool pour une mole de TOFA. La mesure de la conversion à partir de l'eau produite est rendue possible avec cet alcool. La vapeur azéotropique produite à 103°C donne deux phases distinctes après condensation. La phase inférieure est celle de l'eau. On rapportait la lecture sur le piège gradué à la quantité molaire d'ester produit. Notons qu'une mole d'eau produite signifie une mole d'ester dans le système selon le principe de la stœchiométrie de l'estérification.. Afin de voir l'effet de la quantité du catalyseur sur la conversion, nous avons effectué 4 expériences avec 1, 1,5, 1,8 et 2,0% de catalyseur. La distillation de l'eau se faisait plus rapidement avec 2 % de catalyseur, et l'équilibre était atteint après 5 heures de temps avec une conversion de 87 %. Avec 1 % de catalyseur, la distillation se faisait beaucoup plus lentement et l'équilibre apparent était atteint après 8 heures de réaction avec une conversion de 75 %. Après refroidissement, le produit obtenu avec

2 % de catalyseur était de couleur plus foncée que les autres.

Les concentrations des TOFA résiduelles au cours de la réaction sont données dans le tableau 3.4.

La réaction des TOFA avec l'alcool isobutyl est:



TABLEAU 3.4 CONCENTRATION DES TOFA EN FONCTION DU TEMPS AVEC L'ISOBUTANOL

t (h)	C _A (mole/l) 0.010 cat	C _A (mole/l) 0.015 cat	C _A (mole/l) 0.018 cat	C _A (mole/l) 0.02 cat
0	0,925	0,925	0,925	0,925
1	0,853	0,737	0,675	0,344
2	0,740	0,501	0,388	0,222
3	0,561	0,357	0,245	0,158
4	0,437	0,228	0,201	0,134
5	0,359	0,196	0,161	0,120
6	0,283	0,160	0,137	-
7	0,257	-	-	-
8	0,231	-	-	-

C_A: Concentration des TOFA en fonction du temps d'estérification

cat: Catalyseur acide *p*-toluène sulfonique, concentration donnée en pourcent massique

La figure 3.5 représente la concentration résiduaire C_A des TOFA en fonction du temps de réaction et de la quantité de catalyseur, avec un rapport molaire butanol/TOFA = 4, T= 103 °C

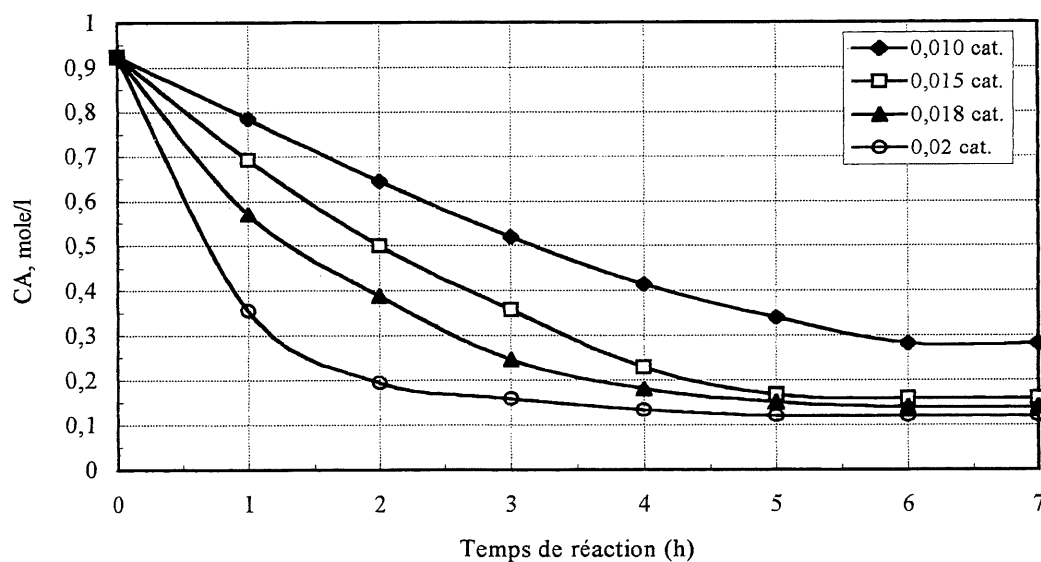


Figure 3.5 Estérification des TOFA avec l'isobutanol

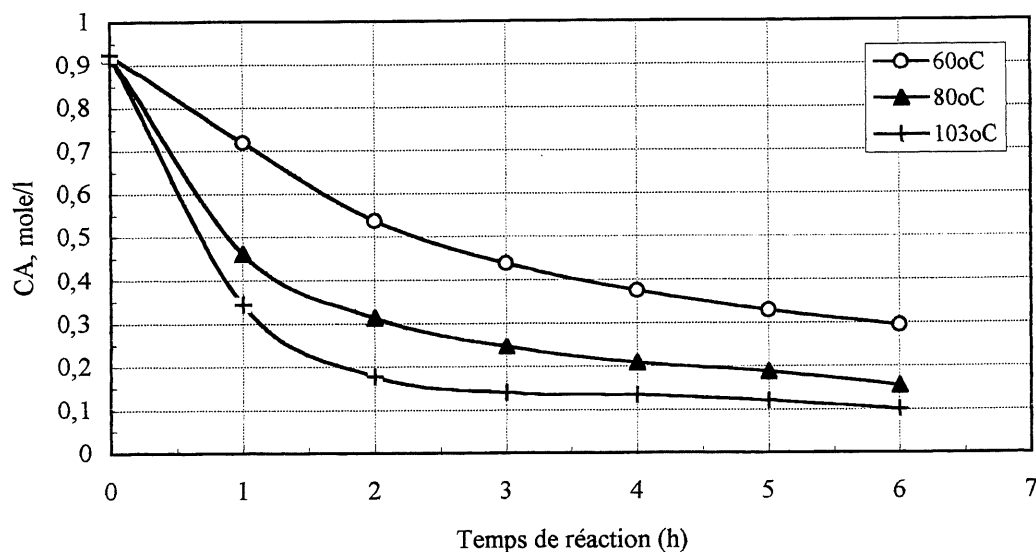


Figure 3.6 Estérification des TOFA avec l'isobutanol en fonction de la température

3.4.4 Estérification avec le 2-octanol

Nous avons introduit 159 ml de 2-octanol (1 mole) avec 1 mole de TOFA. Deux expériences ont été effectuées, avec 1 et 2 % de catalyseur. La température d'ébullition du mélange des TOFA avec le 2-octanol était de 132°C, avec apparition de reflux. Avec 1 % de catalyseur, l'équilibre était atteint après 7 heures de réaction avec une conversion de 77,77 %. Avec 2 % de catalyseur, l'équilibre était atteint après 5 avec une conversion de 99 % . Cependant, le produit obtenu dans la deuxième expérience avec 2 % de catalyseur était de couleur plus foncée par rapport à celui obtenu avec 1 % de catalyseur.

La réaction des TOFA avec le 2-octanol est:



TABLEAU 3.5 CONCENTRATION DES TOFA EN FONCTION DU TEMPS AVEC LE 2-OCTANOL

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
CA, (0.01 cat.)	0,9252	0,7197	0,4113	0,3085	0,2673	0,2057	0,1241	0,0190	0,0174
CA, (0.02 cat.)	0,9252	0,3342	0,1029	0,0875	0,0515	0,0309	0,0052	0,0049	0,0047

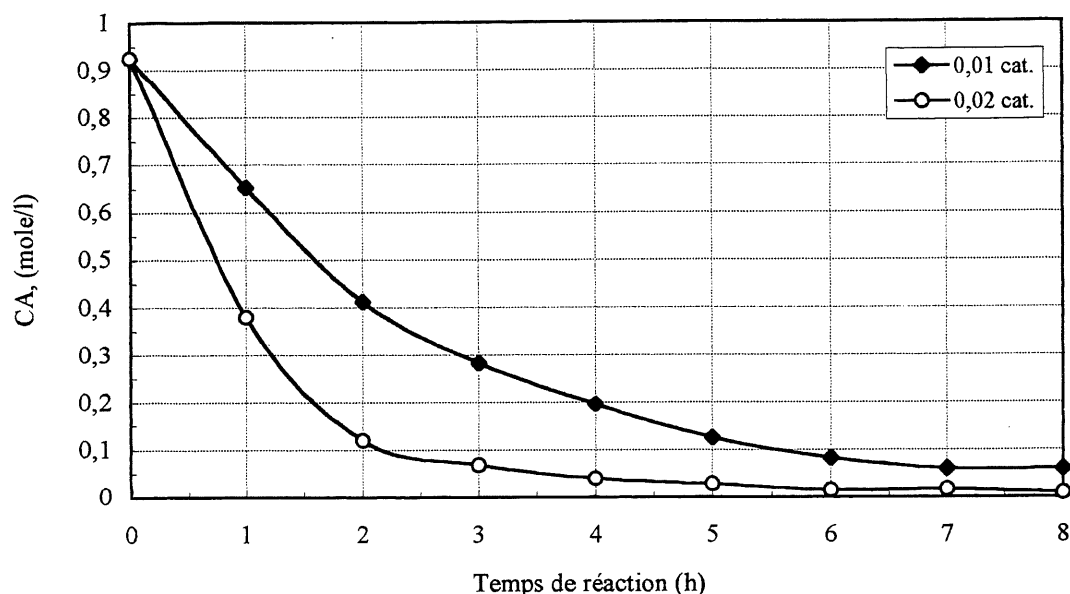


Figure 3.7 Estérification des TOFA avec le 2-octanol

3.4.5 Estérification avec l'éthylène glycol

Pour estérifier 1 mole de TOFA, on a introduit 27,88 ml d'éthylène glycol qui correspondent à $\frac{1}{2}$ mole (quantité stœchiométrique). Avec 2 % de catalyseur p-toluène sulfonique, la température d'ébullition du mélange était de 120°C. Au début de la réaction, la distillation était rapide puis ralentissait au fur et à mesure que les TOFA se convertissaient. Au bout d'une heure de réaction, la conversion était de 61,11%. L'équilibre était atteint qu'après 10 heures de réaction pour une conversion de 88,88 %. La réaction d'estérification des TOFA avec l'éthylène glycol est:

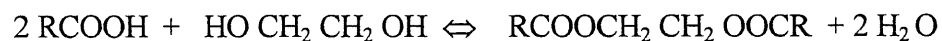


TABLEAU 3.6 CONCENTRATION DES TOFA EN FONCTION DU TEMPS AVEC L'ÉTHYLÈNE GLYCOL

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CA _t (mole/l)	1,5705	0,6107	0,3926	0,3054	0,2880	0,2705	0,2618	0,2443	0,2181	0,1920	0,1746

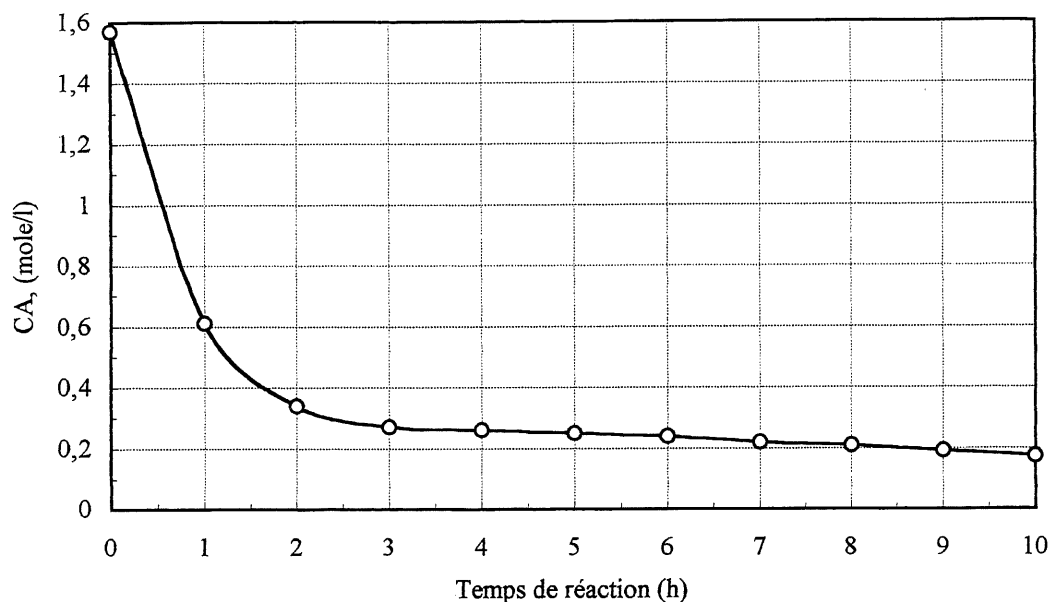
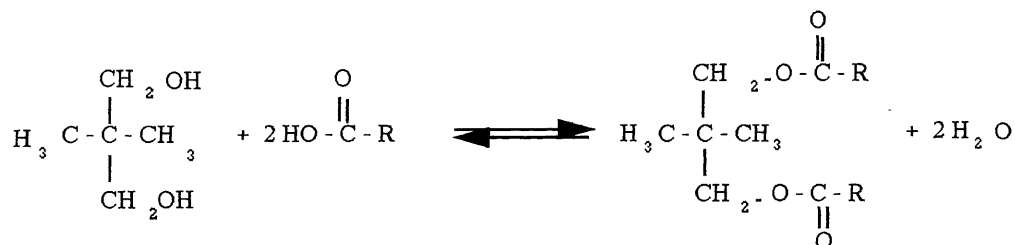


Figure 3.8 Estérification des TOFA avec l'éthylène glycol avec 2 % de *p*-toluène sulfonique

3.4.6 Estérification avec le néopentylglycol

Réaction d'estérification des TOFA avec le NPG



Pour estérifier une mole de NPG (104,15 g) en quantités stœchiométriques, on a introduit 626 ml de s TOFA (2 moles) et 2% de *p*-toluène sulfonique par rapport à l'alcool dans 200 ml de toluène. Ce type d'alcool solide a tendance à décanter au fond du réacteur, l'agitation joue un double rôle. Au début de la réaction, le système est complètement hétérogène jusqu'à solubilisation complète du polyol. Le reflux est apparu vers 110°C. L'eau est éliminée continuellement par distillation azeotropique. Dans une autre étude sur l'effet de la quantité du polyol sur la conversion, on a introduit un excès de polyol de 100 et de 150% au delà des

quantités stœchiométriques sans ajout de catalyseur. L'équilibre était atteint après 12 heures de réaction pour un taux de conversion de 69,44 et de 94,44% respectivement.

TABLEAU 3.7 CONCENTRATION DES TOFA EN FONCTION DU TEMPS AVEC LE NPG

t(h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	12
C_{A_s} (mole/l) sans cat.	1,779		1,235		0,939	0,790	0,741	0,691	0,642	
C_{A_s} (mole/l) 2% cat.	0,779	0,988	0,593	0,395	0,296	0,237	0,217	0,207	0,207	

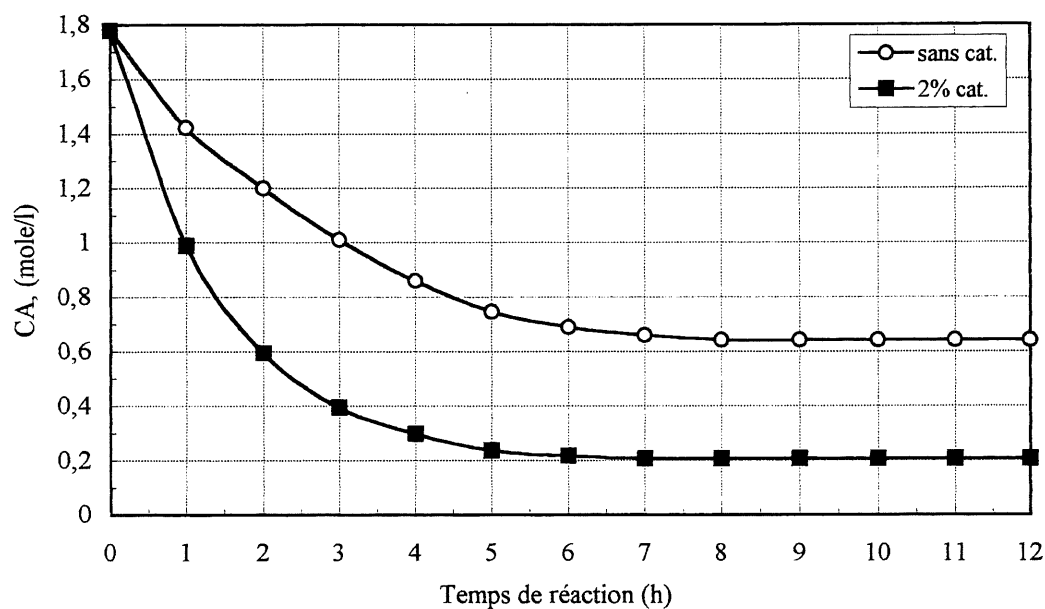
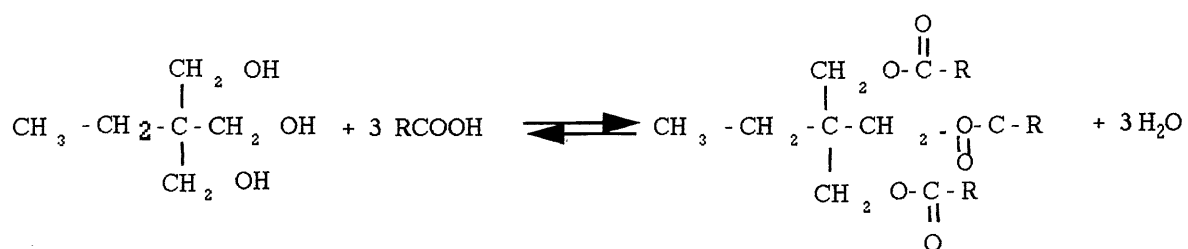


Figure 3.9 Estérification des TOFA avec le NPG, avec et sans catalyseur

3.4.6 Estérification avec le triméthylolpropane

Réaction d'estérification



En quantités stœchiométriques, on a fait réagir une mole de TMP (134,18 g) avec 3 moles de Pamak C2 qui représentent une quantité de 844,32 g, en sachant que chaque groupement fonctionnel OH de l'alcool estérifie une mole d'acide. On a rajouté 2 % de catalyseur p-toluène sulfonique par rapport à l'alcool et 200 ml de toluène. Le mélange azeotropique est formé à 120-130°C avec l'apparition de la couche aqueuse dans le piège de Dean Stark. On a effectué une deuxième étude en introduisant un excès de TMP de 100, 150 et 200% au delà des quantités stœchiométriques sans ajout de catalyseur. L'équilibre a été atteint après 10 heures de réaction pour un taux de conversion de 75, 83,33 et 88,88 respectivement. Cependant, en présence de catalyseur et en quantités stœchiométriques, l'équilibre était atteint après 7 heures de réaction pour un taux de conversion de 87,77%.

Les produits d'estérification du NPG et du TMP sont mis dans des ampoules à décanter pour le refroidissement avant de les purifier. Après 12 heures, une partie des esters produits avec excès de polyol a cristallisé. Cette partie est probablement le polyol n'ayant pas réagit. Les phases liquides des produits sont lavées à l'eau distillée puis neutralisées avec une solution alcaline de KOH à une normalité de 1. Nous avons observé de fortes émulsions au cours de la neutralisation. Une étape supplémentaire de centrifugation était alors nécessaire pour séparer l'ester du reste du mélange. Néanmoins, l'opération entraînait beaucoup de perte de produit. Afin de récupérer une partie de cet ester, on faisait recycler le filtrat en plusieurs étapes de filtration. Le produit filtré était rajouté au fur et à mesure à la masse de l'ester.

Un tableau récapitulatif est donné pour comparer les concentration résiduelles des TOFA en fonction du temps avec et sans catalyseur.

TABLEAU 3.8 CONCENTRATION DES TOFA EN FONCTION DU TEMPS AVEC LE TMP

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
C_{A_0} (mole/l) sans cat.	2,044		1,362		0,908		0,738		0,624		0,511
C_{A_0} (mole/l) 2% cat.	2,044	1,0788	0,624	0,477	0,397	0,374	0,340	0,295	0,249	0,249	0,249

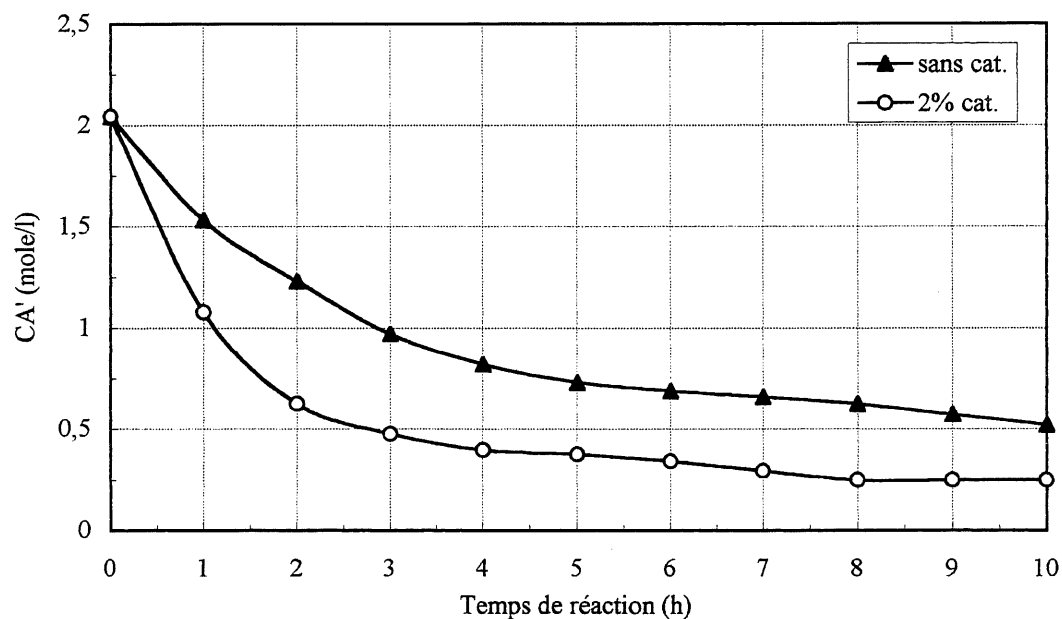


Figure 3.10 Estérification des TOFA avec le TMP, avec et sans catalyseur

Les résultats obtenus par les réactions avec un excès de NPG et de TMP sont représentés par les graphiques des figures 3.10 et 3.11.

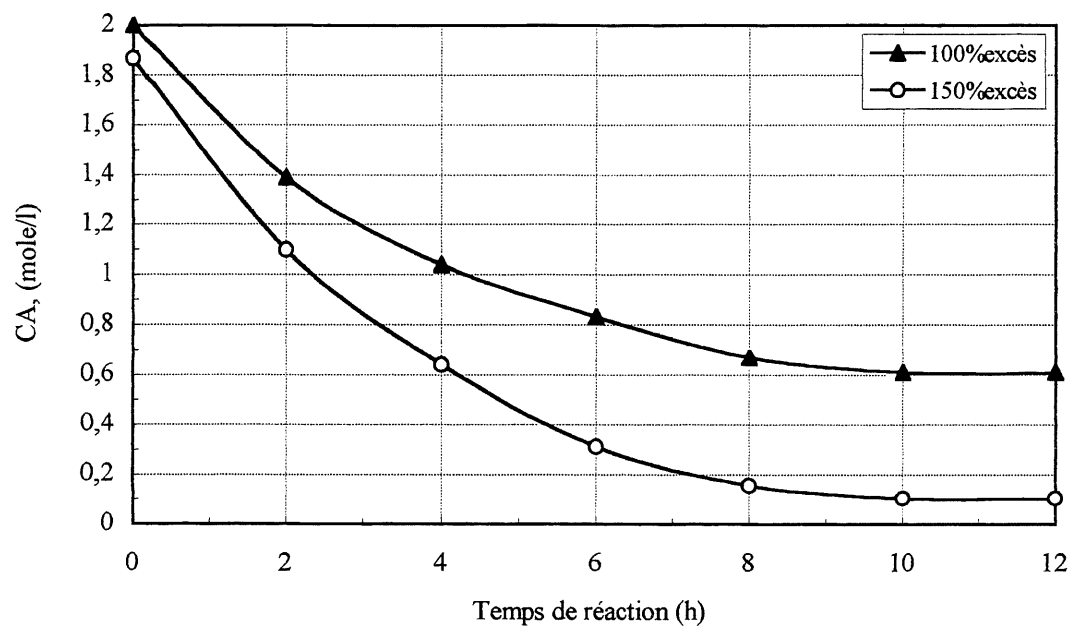


Figure 3.11 Estérification des TOFA avec le NPG en excès

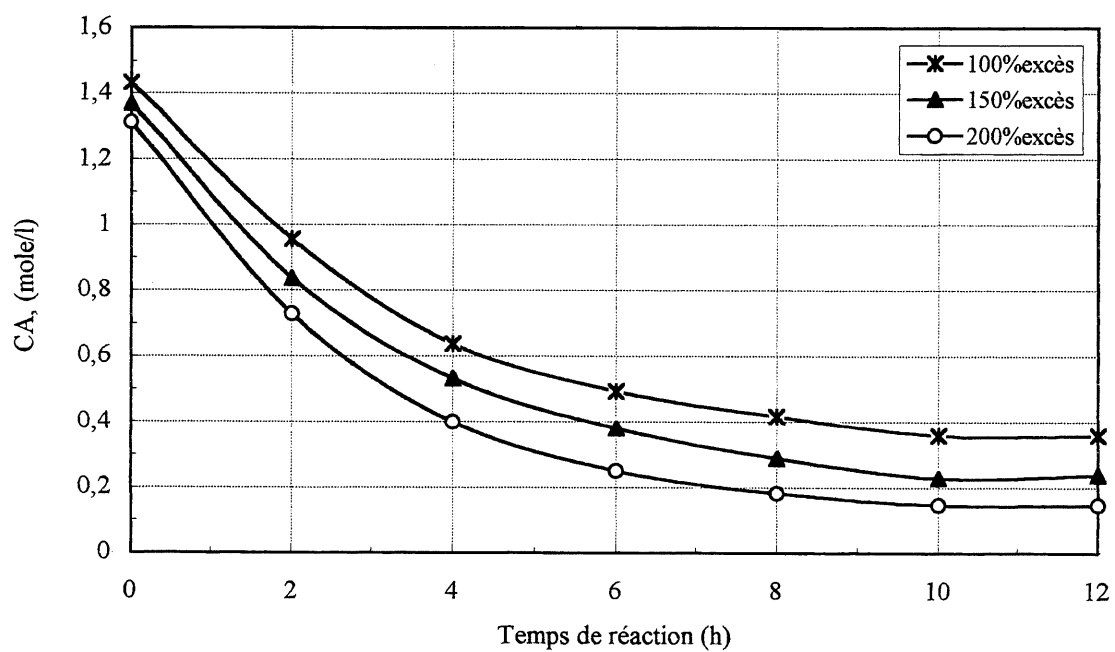
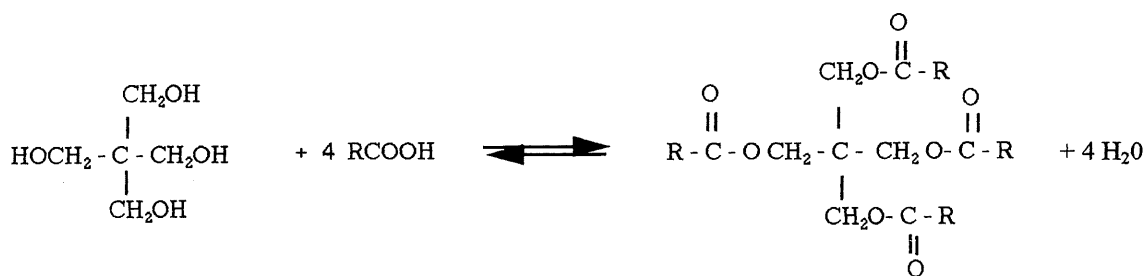


Figure 3.12 Estérification des TOFA avec le TMP en excès

3.4.7 Estérification avec le pentaérythritol

Réaction d'estérification



Pour estétifier 1 mole de pentaérythritol présent en excès, on a introduit 4 moles de TOFA (1125,76 g) avec 200 ml de toluène et 2 % d'acide *p*-toluène sulfonique. La solubilisation du polyol se faisait avec difficulté. À la température d'estérification sélective des TOFA (180°C), le PET ne fond pas et demeure solide au début de la réaction. En augmentant la température jusqu'à 160°C, nous avons amorcé la réaction avec l'apparition d'un premier reflux. Après 10 heures de réaction, le mélange réactionnel a pris un aspect plus visqueux et a ralenti la vitesse d'agitation. Nous avons arrêté la réaction quand l'équilibre a atteint 72% de conversion avec 100% d'excès et 77% en présence de 150% d'excès.

TABLEAU 3.9 CONCENTRATION DES TOFA EN FONCTION DU TEMPS AVEC LE PET

t (h)	0	2	4	6	8	10	12
C _A , mole/l 100% excès	2,453	1,913	1,364	0,886	0,751	0,682	0,682
C _A , mole/l 150% excès	2,382	1,786	1,257	0,814	0,662	0,547	0,547

Dans le tableau ci dessous, sont présentées les valeurs de chacune des concentrations.

TABLEAU 3.10 CONCENTRATIONS INITIALES ET VOLUMES RÉACTIONNELS

Alcools	éthanol	isopropanol	isobutanol	tertbutanol	2-octanol	éthylène glycol	NPG	TMP	PET
CAo, mole/l	0,6111	0,4878	0,9252	0,5238	1,1522	1,5705	1,779	2,044	2,453
V _r , l	1,636	2,049	1,076	1,908	0,8679	0,6367	1,124	1,467	1,630

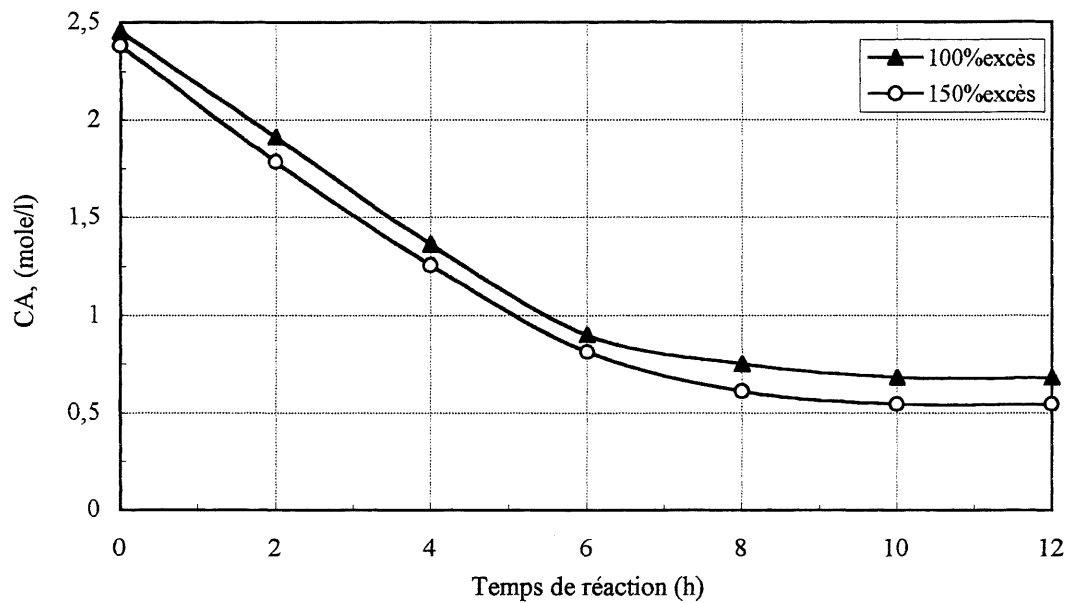


Figure 3.13 Estérification des TOFA avec le PET en excès

3.5 Calcul de la concentration initiale des TOFA

Pour déterminer les concentrations initiales de chaque système, nous avons mesuré d'abord le volume réactionnel V_r pour chaque expérience dans le cas où les quantités sont stœchiométriques comme suit:

$$V_r = V_{\text{TOFA}} + V_{\text{ALCOOL}} + V_{\text{TOLUÈNE}}$$

La concentration initiale C_{A0} est calculée en utilisant la formule suivante:

$$C_{A0} = \frac{m_a}{M_a \cdot V_r} \text{ (mole/l)}$$

où:

m_a est la quantité des TOFA (g)

M_a est la masse molaire des TOF (g/mole)

V_r est le volume réactionnel (l)

CHAPITRE IV

Résultats et Discussion

Partie I: Résultats de l'estérification

Dans ce chapitre, nous discutons des conversions obtenues avec les trois types d'alcools utilisés; les monoalcools, le diol et les polyols. Nous avons utilisé deux méthodes de mesure de la conversion; la première méthode est basée sur l'indice d'acide final des produits et la deuxième est basée sur les concentrations résiduelles des TOFA dans le mélange réactionnel.

Pour la détermination des données cinétiques telles que l'ordre de la réaction, la constante de vitesse, le taux de conversion et l'énergie d'activation, nous avons utilisé les résultats expérimentaux de la réaction des TOFA avec l'isobutanol. L'isobutanol est le premier alcool avec lequel la distillation azéotropique a donné deux phases distinctes. Pour faciliter le traitement et l'interprétation de ces données, nous avons considéré notre réacteur comme un réacteur idéal. Caractérisé par une distribution des temps de séjour et un état de mélange simple, notre réacteur fonctionne en outre en régime isotherme et isobare, de façon à éviter le couplage des équations de bilan de matière avec celles des bilans d'énergie et de quantité de mouvement. L'agitation dans la cuve est considérée comme parfaite.

4.1 Calcul de la conversion à partir de l'indice d'acide

Par l'analyse de l'indice d'acide des produits obtenus (tableau 4.1), nous avons déterminé la concentration des TOFA (CA) n'ayant pas réagi lorsque la réaction a atteint son équilibre. Ayant mesuré l'indice des TOFA avant l'estérification, on peut calculer le taux de conversion avec l'indice final par la formule suivante:

$$\text{Taux d'acide résiduaire} = \frac{I_s}{I_o} \cdot 100$$

$$\text{Concentration d'acide résiduaire} \quad CA = \frac{CA_o \cdot I_s}{I_o}$$

Taux de conversion

$$X = \frac{CA_0 - CA}{CA_0}$$

où:

Is: indice d'acide après estérification, mg KOH/g

Io: indice d'acide avant estérification, mg KOH/g

CAo: Concentration initiale des TOFA, mole/l

CA: concentration des TOFA après un temps t, mole/l

TABLEAU 4.1 TAUX DE CONVERSION À PARTIR DE L' INDICE D'ACIDE

Alcools	C _{A0} (mole/l)	V _r (l)	Is (mgKOH/g)	C _A (mole/l)	X
<u>primaires</u>					
éthanol	0,6111	1,636	0,348	0,0011	0,998
isobutanol	0,9252	1,076	0,274	0,0013	0,998
<u>secondaires</u>					
isopropanol	0,4878	2,049	3,25	0,0083	0,982
2-octanol	1,1522	0,8679	0,980	0,0059	0,994
<u>tertiaire</u>					
tertbutanol	0,5238	1,908	156	0,4278	0,183
<u>diol</u>					
éthylène glycol	1,5705	0,6367	0,079	0,0006	0,999
<u>polyols</u>					
néopentylglycol	1,779	1,1237	2,41	0,0224	0,987
triméthylpropane	2,0448	1,4675	0,60	0,0064	0,990
pentaérythritol	2,453	1,6306	0,26	-	-

Dans le tableau 4.1, V_r est le volume réactionnel de chaque expérience. Il représente le volume des TOFA, de l'alcool et du toluène.

Ces résultats montrent que le taux de conversion des TOFA avec les alcools monohydriques diminue très peu dans l'ordre des alcools primaires aux alcools secondaires mais pas dans le cas de l'alcool tertiaire. En effet, on atteint un taux de 0,998 avec l'éthanol et

l'isobutanol alors qu'avec le tertbutanol on a atteint 0,183 de conversion. L'indice d'acide du produit du tertbutanol est de 156 mgKOH/g ce qui explique sa très faible réactivité. Rappelons que l'indice d'acide initial des TOFA est de 191 mg KOH/g.

Le taux de conversion est tributaire non seulement de la structure, mais aussi des conditions opératoires telles que l'élimination de l'eau du système, l'excès d'alcool et le catalyseur. Par l'élimination de l'eau, la réaction inverse (l'hydrolyse de l'ester) n'a pas lieu ce qui permet un rendement meilleur de l'ester.

Nous avons constaté que lorsqu'on estérifie les TOFA avec l'éthanol, l'isopropanol et le tertbutanol, l'eau éliminée par distillation azéotropique forme une seule phase avec l'alcool et le toluène. Autrement dit, le mélange eau, alcool et toluène sont miscibles. Par ce fait, le suivi de la conversion n'était pas possible par la mesure de la quantité molaire de l'eau. Les alcools légers sont des liquides mobiles et dissolvent rapidement dans l'eau. Aussi, les alcools primaires ont un point d'ébullition supérieur aux alcools isomères secondaires et ces derniers ont un point d'ébullition supérieur aux alcools tertiaires. Généralement, le point d'ébullition diminue avec l'accumulation des groupements méthyles. Avec l'isobutanol et le 2-octanol cette mesure était rendue possible, car le toluène et l'eau forment deux phases distinctes une fois que la vapeur azéotropique est condensée.

4.2 Étude cinétique de l'estérification [FOGLER 1992]

4.2.1 Taux de conversion

La conversion X est fonction du temps. Si N_{A0} est le nombre de moles initial de A, le nombre total de moles A qui a réagi au temps t est $[N_{A0}X]$

Le bilan matière dans le système est:

$$[\text{moles de A consommés}] = [\text{moles de A initiale}] - [\text{mole de A réagit}]$$

$$[N_A] = [N_{A0}] - [N_{A0}X]$$

Le nombre de moles de A dans le réacteur après une conversion X est:

$$N_A = N_{A0} - N_{A0} X = N_{A0} (1 - X)$$

S'il n'y a pas de variations de température ou de concentration, le bilan molaire se simplifie:

$$\frac{dN_A}{dt} = r_A \cdot V$$

Nous avons considéré un volume constant du réacteur.

Dans un système batch, on détermine le temps de résidence des réactifs dans le réacteur pour une conversion X . Pour se faire, on transforme le bilan matière en terme de conversion:

$$N_A = N_{Ao} - N_{Ao} \cdot X \quad \Rightarrow \quad \frac{dN_A}{dt} = 0 - N_{Ao} \frac{dX}{dt}$$

$$-N_{Ao} \frac{dX}{dt} = -r_A \cdot V$$

Le temps de résidence pour une conversion désirée:

$$\theta = N_{Ao} \int_0^X \frac{dX}{-r_A \cdot V}$$

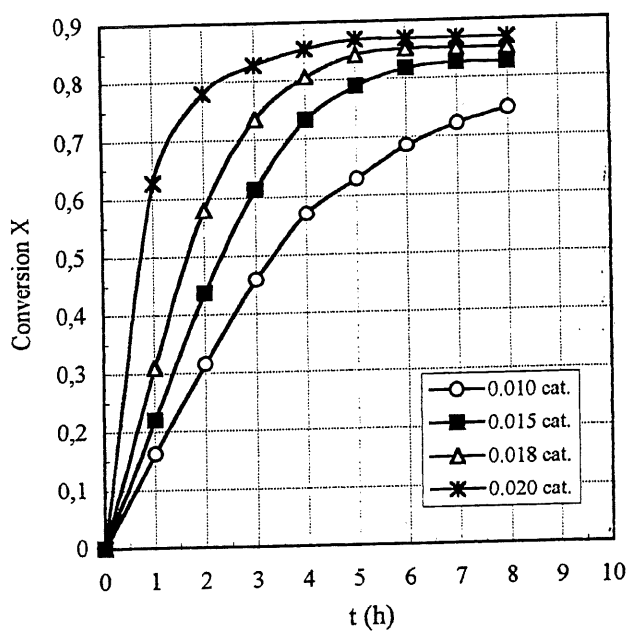
En terme de concentration, l'expression de la conversion est:

$$X = \frac{CAo - CA}{CAo}$$

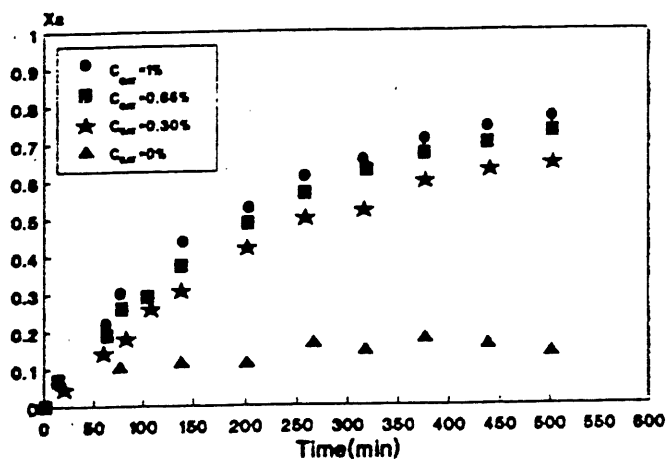
TABLEAU 4.2 TAUX DE CONVERSION DES TOFA EN FONCTION DU *P*-TOLUÈNE SULFONIQUE (avec l'isobutanol)

t (h)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
$X_{AC}, 1\% \text{ cat.}$	0	0,078	0,200	0,394	0,528	0,611	0,698	0,722	0,75
$X_{AC}, 1,5\% \text{ cat.}$	0	0,203	0,458	0,614	0,754	0,788	0,827		
$X_{AC}, 1,8\% \text{ cat.}$	0	0,270	0,581	0,735	0,783	0,826	0,852		
$X_{AC}, 2\% \text{ cat.}$	0	0,628	0,829	0,855	0,870				

X_{AC} , taux de conversion de l'acide

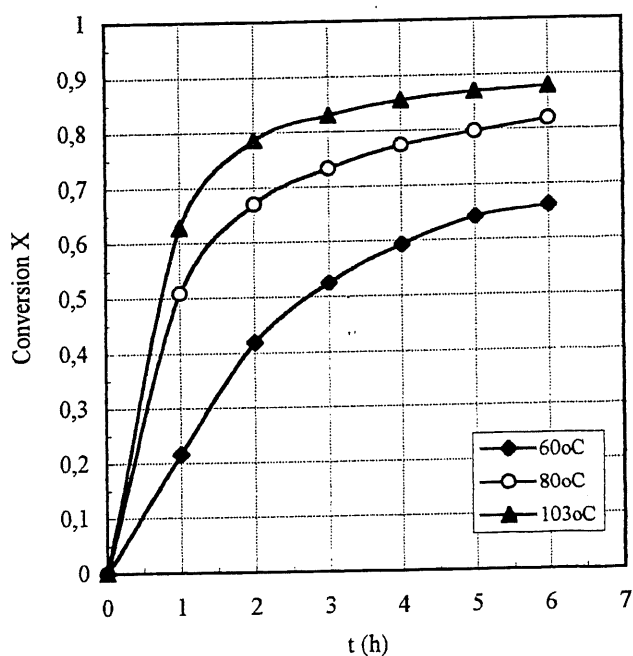


(a)

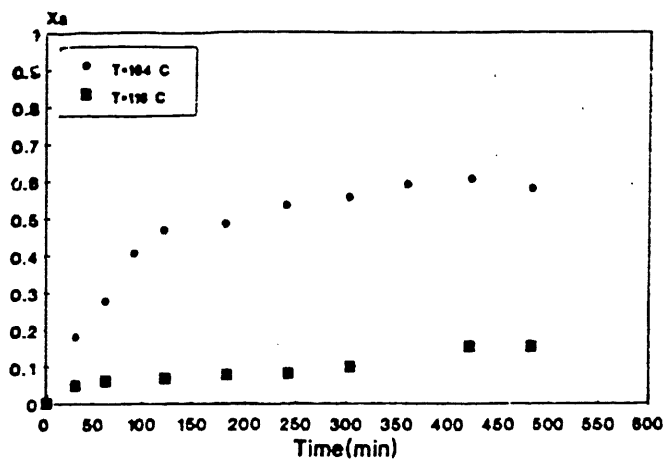


(b)

Figure 4.1 Taux de conversion des TOFA avec l'isobutanol en fonction du catalyseur, a), nos résultats, b) les résultats de SANCHEZ et coll (1992) à $T = 140^{\circ}\text{C}$, acide/alcool = 1:1



(a)



(b)

Figure 4.2 Taux de conversion des TOFA en fonction de la température avec 2% d'acide *p*-toluène sulfonique

a) nos résultats, b) les résultats de SANCHEZ et coll. avec 0,85% de chlorure de cobalt comme catalyseur et un rapport molaire alcool/acide de 1:1.

4.2.2 Ordre de la réaction

C'est la somme des puissances des termes représentant les concentrations dans l'équation de vitesse. L'ordre est mesurable expérimentalement. Il ne peut être déterminé à priori sur la simple considération de l'équation stœchiométrique.

Méthode différentielle

La méthode différentielle est utilisée lorsqu'on a un excès de l'un ou l'autre réactif. On considère que le volume reste constant au cours de la conversion.

En combinant le bilan matière de la loi de vitesse, on obtient:

$$-\frac{dCA}{dt} = KC_A^\alpha$$

α , l'ordre de la réaction

En prenant le logarithme des deux côtés de l'équation:

$$\ln\left(-\frac{dCA}{dt}\right) = \ln K + \alpha \ln CA$$

On trace $\ln\left(-\frac{dCA}{dt}\right)$ en fonction de $\ln CA$ pour trouver α (fig. 4.3), et la pente de cette droite nous donne l'ordre de la réaction qui est égale à 2.

TABEAU 4.3 DONNÉES EXPÉRIMENTALES AVEC L'ISOBUTANOL

Rapport alcool/acide:4, T:103°C, Ccat:1%

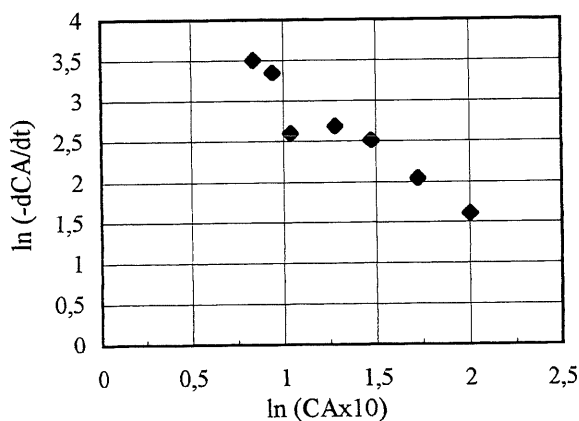
t (h)	CA	1/CA	$-\Delta CA/\Delta t$	dCA/dt
0	0,9252	1,080	-	-
1	0,852	1,172	0,072	-
2	0,740	1,351	0,112	0,200
3	0,561	1,782	0,179	0,130
4	0,437	2,288	0,124	0,081
5	0,359	2,779	0,077	0,068
6	0,282	3,537	0,077	0,074
7	0,257	3,891	0,025	0,035
8	0,231	4,323	0,025	0,030

alcool/acide: 4, T: 103°C, Ccat:1,5%

CA	1/CA	$-\Delta CA/\Delta t$	dCA/dt
0,925	1,080	-	-
0,737	1,355	0,187	0,258
0,501	1,996	0,236	0,185
0,357	2,801	0,144	0,112
0,228	4,386	0,129	0,068
0,196	5,102	0,032	0,046
0,160	6,250	0,036	0,030

alcool/acide:4, T: 103°C, Ccat:1,8%

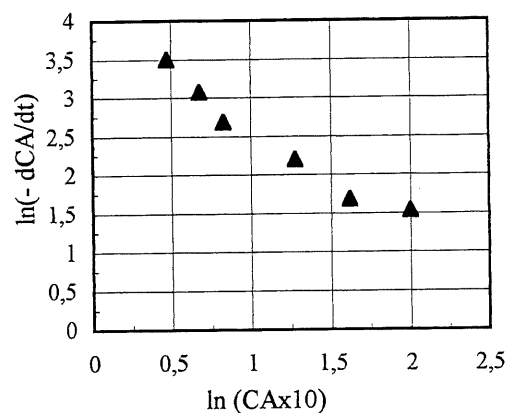
t (h)	CA	1/CA	-ΔCA/Δt	dCA/dt
0	0,925	1,080	-	-
1	0,675	1,481	0,250	0,209
2	0,388	2,577	0,287	0,159
3	0,245	4,082	0,143	0,100
4	0,201	4,975	0,044	0,050
5	0,161	6,203	0,039	0,022
6	0,136	7,305	0,024	0,018



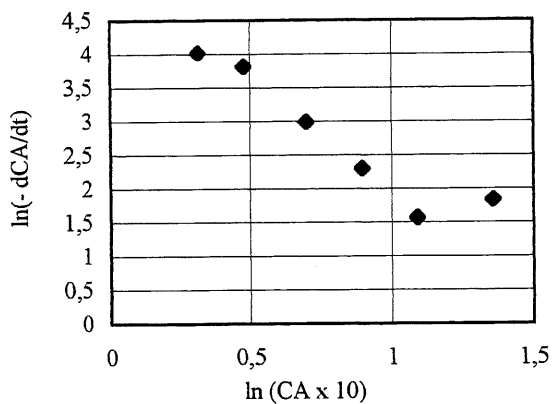
avec 1% d'acide *p*-toluène sulfonique

alcool/acide:4, T: 103°C, Ccat:2%

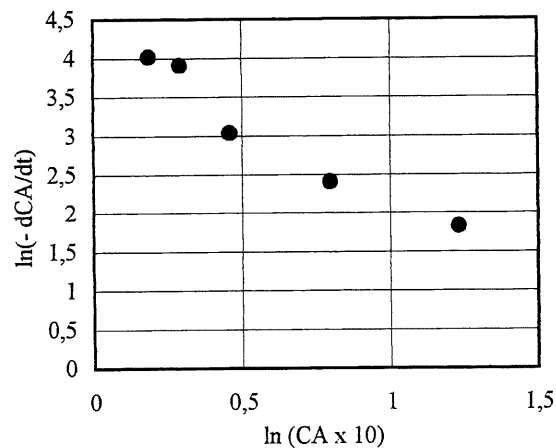
CA	1/CA	-ΔCA/Δt	dCA/dt
0,925	1,080	-	-
0,344	2,907	0,581	0,160
0,222	4,505	0,122	0,090
0,158	6,321	0,063	0,048
0,134	7,463	0,024	0,020
0,120	8,306	0,013	0,018



avec 1,5% d'acide *p*-toluène sulfonique



avec 1,8% d'acide *p*-toluène sulfonique



avec 2% d'acide *p*-toluène sulfonique

Figure 4.3 Ordre de la réaction d'estérification des TOFA par la méthode différentielle

Méthode intégrale

Dans la méthode intégrale, on suppose l'ordre de la réaction, et on intègre l'équation différentielle utilisée dans le modèle du système batch. Si l'ordre estimé est correct, une droite est obtenue à partir de la concentration en fonction du temps.

La méthode intégrale est donc utilisée lorsque l'ordre est connu pour évaluer la constante de la vitesse de la réaction à toutes les températures. Par la suite, on peut déterminer l'énergie d'activation de la réaction.

$$-\frac{dC_A}{dt} = K C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \cdot C_C^\gamma \quad K_{\beta}^{\beta} = K'$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = K' C_A^\alpha C_C^\gamma \quad K' C_c^\gamma = K''$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = K'' C_A^\alpha$$

Mettons alors:

$$\alpha = 0 \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = K'' \Rightarrow C_{A0} - C_A = K'' t$$

$$\alpha = 1 \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = K'' C_A \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t -K'' dt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -K'' t$$

$$\alpha = 2 \Rightarrow -\frac{dC_A}{dt} = K'' C_A^2 \Rightarrow \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = \int_0^t -K'' dt$$

$$\Rightarrow C_A^{-1} \int_{C_{A0}}^{C_A} = -\frac{1}{C_{A0}} + \frac{1}{C_A} = K'' t \Rightarrow \frac{1}{C_A} = K t + \frac{1}{C_{A0}}$$

On obtient alors les équations suivantes pour chaque ordre supposé:
en mettant $K'' = K$

$$\alpha = 0 \quad C_A = C_{A0} - K t$$

$$\alpha = 1 \quad \ln \frac{C_A}{C_{Ao}} = -Kt$$

$$\alpha = 2 \quad \frac{1}{C_A} = \frac{1}{C_{Ao}} + Kt$$

C_{Ao} étant la concentration initiale de l'acide

C_A étant la concentration de l'acide en fonction du temps

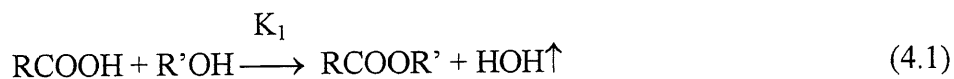
C_{ester} étant la concentration de l'ester en fonction du temps

on a: $C_A = C_{Ao} - C_{\text{ester}}$

Nous avons tracé les courbes avec les trois expressions de la concentration en fonction du temps [$C_A = f(t)$, $C_A/C_{Ao} = f(t)$, $1/C_A = f(t)$], et celle qui a donné une droite est l'équation de l'ordre 2.

4.2.3 Calcul de la constante de vitesse

Dans le réacteur, deux réactions peuvent avoir lieu; la réaction catalysée et la réaction non catalysée. Chacune de ces réactions a une constante de vitesse K_1 et K_2 . On peut les représenter comme suit:



K_1 étant la constante de vitesse de la réaction non catalysée, et K_2 la constante de vitesse de la réaction catalysée.

Le taux de disparition des TOFA dans la réaction non catalysée est:

$$\begin{aligned} r_1 &= -dC_A / dt = K_1 C_A^2 C_B & C_B : \text{concentration constante de l'alcool} \\ \Rightarrow r_1 &= -(dC_A / dt)_1 = K' C_A & (4.3) \end{aligned}$$

Le taux de disparition des TOFA dans la réaction catalysée est:

$$r_2 = -dC_A/dt = K_2 C_A C_B C_C \quad C_C = \text{concentration constante du catalyseur}$$

$$\Rightarrow r_2 = -(dC_A/dt) = K'' C_A C_C \quad (4.4)$$

Le taux total r des deux réactions, catalysée et non catalysée:

$$\Rightarrow r = -(dC_A/dt)_{\text{tot}} = K' C_A + K'' C_A C_C = C_A (K' + K'' C_C)$$

après intégration:

$$\int_{C_{Ao}}^{C_A} -\frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t (K' + K'' C_C) dt \quad K' + K'' C_C = K \quad (4.5)$$

K étant la constante globale

On arrive à l'expression finale de l'estérification des TOFA avec l'isobutanol:

$$1/C_A - 1/C_{Ao} = K t \quad (4.6)$$

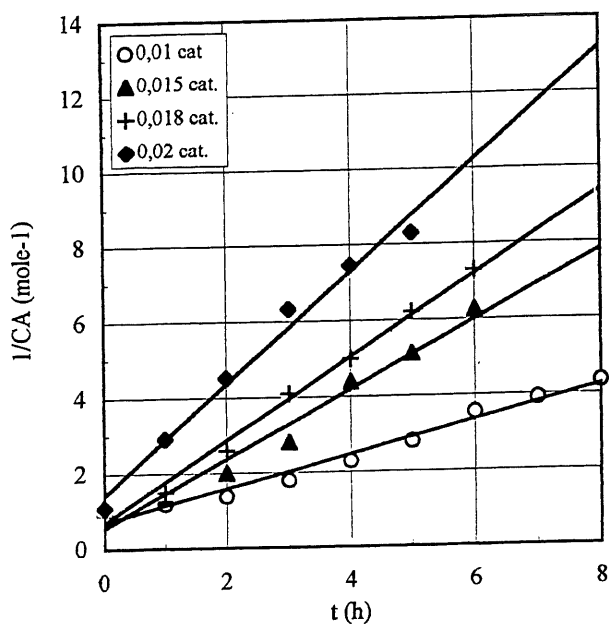
Effet du catalyseur sur la constante de vitesse

En traçant les valeurs obtenues de $1/C_A$ en fonction du temps pour les quatre concentrations de catalyseur (fig. 4.4), on obtient des droites dont la pente représente la constante globale ' K ' de la réaction en fonction du catalyseur.

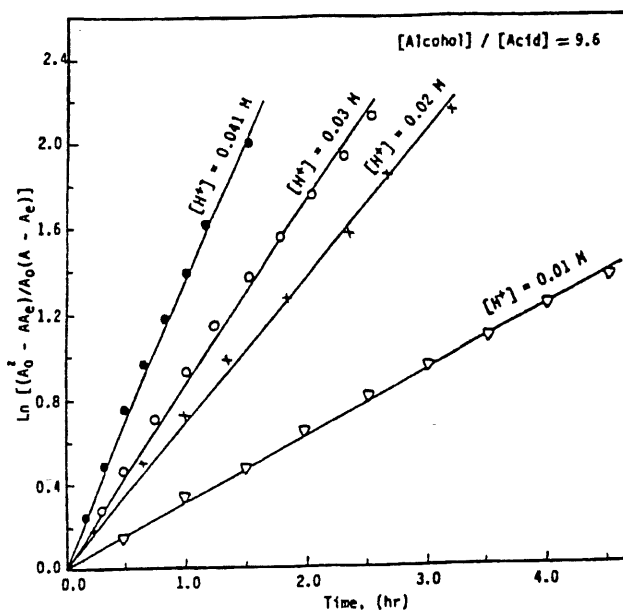
TABLEAU 4.4 EFFET DU CATALYSEUR SUR LA CONSTANTE DE VITESSE

C_c , (%)	0,010	0,015	0,018	0,020
K , (l/mole.h)	0,375	0,850	1,200	1,875
K , (l/mole.min)	0,009	0,014	0,018	0,020

En traçant la droite de K en fonction de la concentration du catalyseur C_c , la pente de cette droite représente K'' et K' est déterminée selon l'équation (4.5).

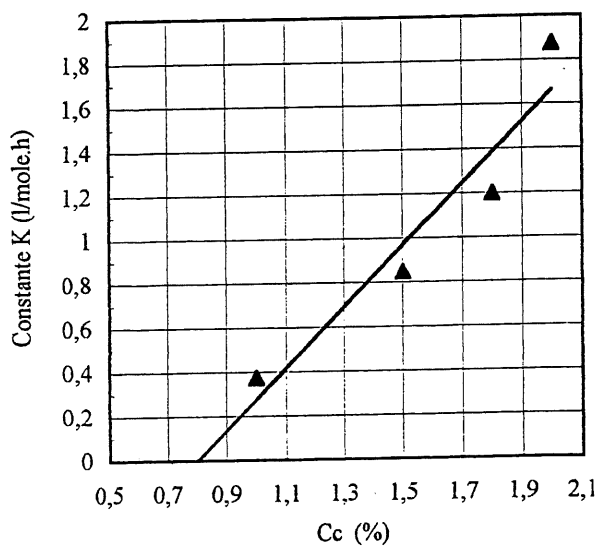


(a)

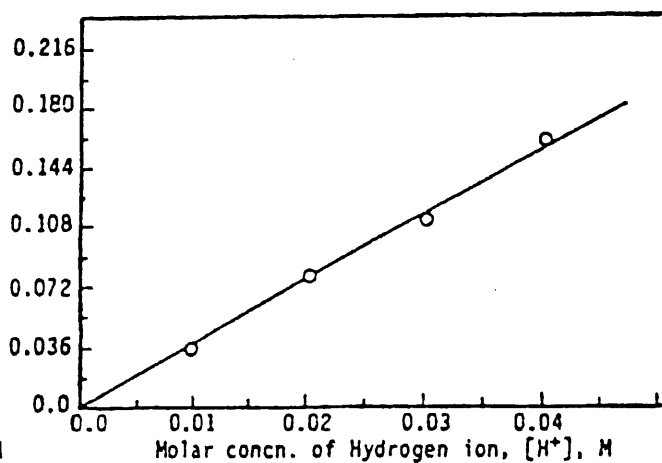


(b)

Figure 4.4 Détermination de la constante K en fonction du temps et de la concentration du *p*-toluène sulfonique à T: 103°C, a) nos résultats, b) les résultats de EL NOAMANY et coll. (1994), à 90°C



(a)



(b)

Figure 4.5 Constante de vitesse K en fonction de la concentration du *p*-toluène sulfonique
a) Nos résultats, b) les résultats de EL NOAMANY et coll. (1994), à 90°C.

Calculons les vitesses de la réaction catalysée et non catalysée

la vitesse de la réaction catalysée

$$K'' = \frac{\Delta K}{\Delta C_c} = \frac{0,0053}{0,0057} = 0,929(l / mole.min)$$

$$K_2 = \frac{K''}{C_{Bo}} = \frac{0,929}{3,70} \quad K_2 = 0,251(l / mole.min)$$

la vitesse de la réaction non catalysée

$$K' = 0,006(l / mole.min)$$

$$K_1 = \frac{K'}{C_{Bo}} = \frac{0,006}{3,70} \quad K_1 = 0,0016(l / mole.min)$$

L'expression de la constante globale de l'estérification des TOFA avec l'isobutanol

Notre expression est $K = 0,0016 + 0,250 C_c$

L'expression de RAMASWAMY est $K = 0,0007 + 0,223 C_c$

L'expression de OTHMER est $K = 0,0007 + 0,048 C_c$

Effet de la température sur la constante d'estérification

La constante de vitesse est aussi influencée par la température. Le tableau ci-dessous regroupe les valeurs expérimentales du taux de disparition de l'acide en fonction de la température.

Effet de la température sur K	T°C	60	80	103
	K (l/mole.h)	0,36	0,82	1,87

Les pentes des droites de $1/CA$ en fonction du temps donnent la constante de vitesse K.

TABLEAU 4.5 EFFET DE LA TEMPÉRATURE SUR LA CONVERSION

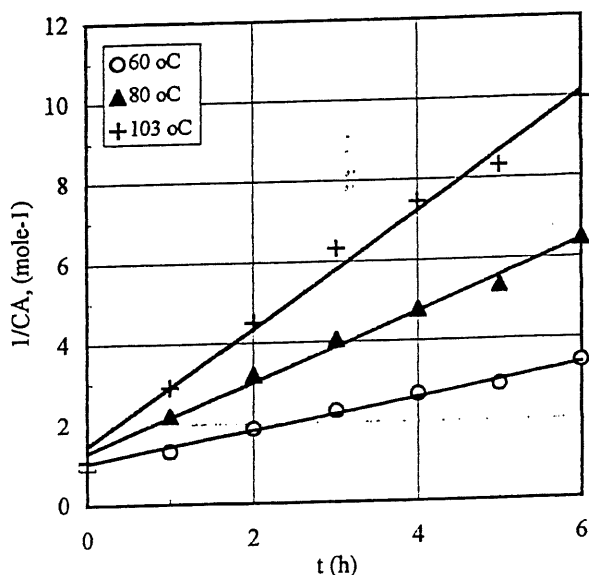
Condition: 2 % de catalyseur, Alcool/Acide: 4

Temps de réaction (h)	CA (mole/l)		
	60°C	80°C	103°C
0	0,925	0,925	0,925
1	0,758	0,454	0,344
2	0,537	0,313	0,222
3	0,439	0,247	0,158
4	0,375	0,209	0,134
5	0,349	0,187	0,120
6	0,295	0,155	0,101

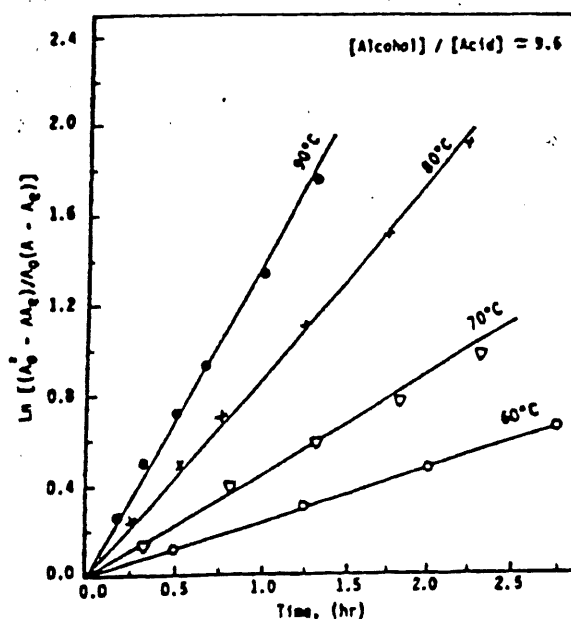
4.2.4 Détermination de l'énergie d'activation

Pour déterminer l'énergie d'activation de l'estérification des TOFA avec l'isobutanol, on trace la droite $\ln K$ en fonction de $1/T$ de l'équation d'Arrhenius:

$$\ln K_2/K_1 = E_a/R (1/T_1 - 1/T_2)$$



(a)



(b)

Figure 4.6 Constante de vitesse en fonction de la température avec 2% de *p*-toluène sulfonique,

a) nos résultats, b) les résultats de EL-NOAMANY et coll. (1994), avec 2% H₂SO₄

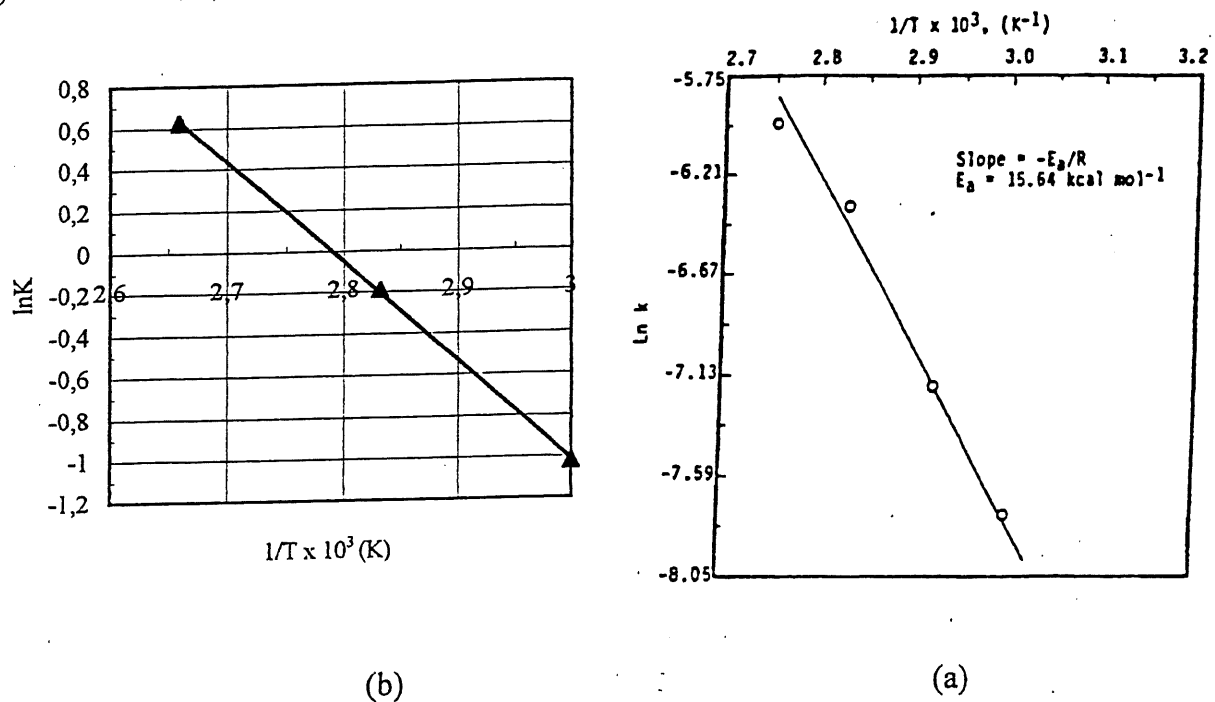


Figure 4.7 Énergie d'activation de l'estérification, a) nos résultats, b) les résultats de EL-NOAMANY et coll. (1994)

$1/T \cdot 10^3 (K)$	3,00	2,83	2,65
$\ln k$	-1,02	-0,19	0,62

La pente de la droite est égale à:

$$E_a / R = 2,5$$

d'où l'énergie d'activation de l'estérification des TOFA avec l'isobutanol: $E_a = 20 \text{ kcal / mole}$, et la valeur de EL- NOAMANY et coll. est de 15,64

Les expressions de la constante et du taux de la réaction d'estérification des TOFA avec l'isobutanol :

$$K = 0,0016 + 0,25C_C$$

$$-r = 0,25C_A^2 C_B C_{Ct}$$

$$-r_A = A \exp\{-20000 / RT\} \cdot C_A^2$$

TABLEAU 4.6 COMPARAISON DE LA CONSTANCE K DE QUELQUES AUTEURS

Auteurs	catalyseur %	température °C	ratio alcool/acide	K l/mole.min
OTHMER (1950)	1,9, H ₂ SO ₄	100	5,10	0,232
LING (1958)	0,5, H ₂ SO ₄	100	4,99	0,229
SANCHEZ (1992)	2,5, H ₂ SO ₄	140	1,99	5,920
RAMASWAMY (1972)	0,2, H ₂ SO ₄	-	8,00	0,223
UNNIKRIHSHNAN (1987)	0,5, p-toluène	100	2,91	0,268
nos valeurs (1995)	1,5, p-toluène	103	4,00	0,250

Conclusion

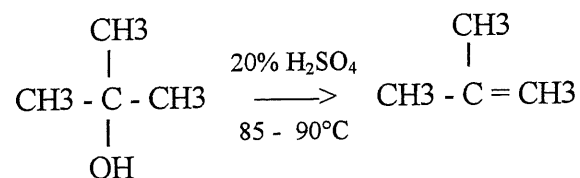
Dans ce travail, nous avons montré que l'estérification en phase liquide des TOFA avec l'isobutanol est bien décrite par un modèle de second ordre par rapport au mélange d'acides gras des TOFA. Ceci a été confirmé également par plusieurs auteurs tels que OTHMER, WILFRED, UNNIKRIHSHNAN, et SANCHEZ.

La constante de vitesse est fonction linéaire du catalyseur dans les concentration 1, 1,5, 1,8 et 2 % massique par rapport à l'alcool. Aux températures de 60, 80 et 103°C, le logarithme de la constante de vitesse est proportionnel à l'inverse de température absolue.

À partir des deux valeurs de K_1 et K_2 , on déduit que la vitesse de la réaction catalysée est supérieure à celle de la réaction non catalysée. Selon SANCHEZ et coll., la réaction non catalysée ne contribue pas à la vitesse globale de la réaction. La réaction non catalysée est donc négligeable.

4.3 Effet de la structure des alcools sur la conversion

La réactivité des alcools monohydriques diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne principale et aussi avec la position du groupement hydroxyle dans la structure moléculaire. L'éthanol et l'isopropanol sont des alcools primaires qui réagissent rapidement en une durée relativement courte en donnant le meilleur taux de conversion. L'isopropanol et le 2-octanol sont des alcools secondaires avec de courtes chaînes de ramification qui réagissent un peu moins que les alcools primaires. Quant au tert-butanol, c'est un alcool tertiaire qui ne réagit presque pas avec les TOFA. Il se déshydrate plutôt pour former un alcène.



Cette différence de réactivité est surtout remarquée lorsque le groupement hydroxyle qui forme l'eau est fourni par l'acide alors que l'H est fourni par l'alcool, comme est le cas dans l'estérification des acides gras avec les alcools. L'influence de la quantité du catalyseur est aussi observée lors de l'estérification du 2-octanol avec les TOFA (fig 4.8). Avec 2 % de p-toluène sulfonique, 63,8 % de conversion était atteint après 1 heure de réaction, alors qu'avec 1 % de catalyseur, on a atteint 22,1 % de conversion pour la même durée. La conversion finale était de 99,4 % dans le premier cas et 77,77 % dans le deuxième.

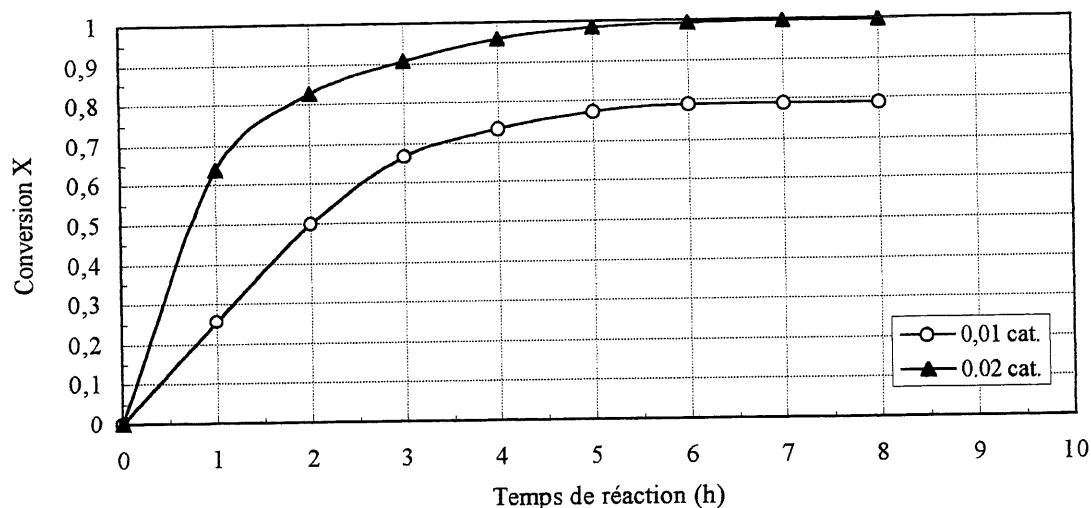


Figure 4.8 Taux de conversion des TOFA avec le 2-octanol en fonction du catalyseur

4.3.1 Effet du rapport molaire alcool/acide

L'utilisation d'un excès d'éthanol, d'isopropanol et d'isobutanol n'est pas sans importance. Ces alcools sont légers et leur point d'ébullition est proche de l'eau. La perte d'alcool par évaporation est instantanée avec l'ébullition. En estérification, la présence de monoalcools en excès est nécessaire pour compléter la conversion. Mais à partir de C6, l'excès n'est plus nécessaire. En effet, avec le 2-octanol, nous avons introduit les quantités stœchiométriques, et une conversion de 99,4% est atteinte avec 2% de *p*-toluène sulfonique.

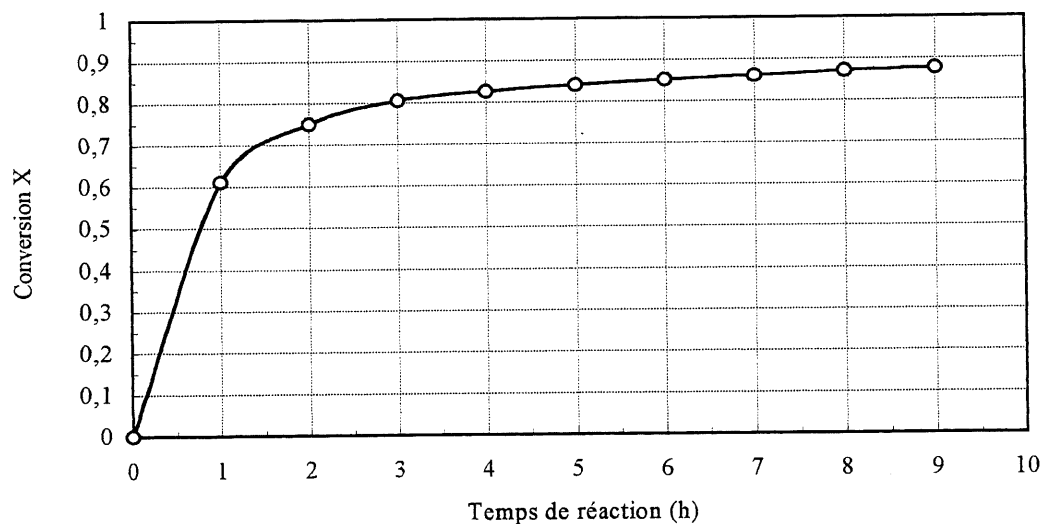


Figure 4.9 Taux de conversion avec l'éthylène glycol en présence de 2% de *p*-toluène sulfonique

L'estérification des TOFA avec les diols et les polyols, implique un mécanisme beaucoup plus complexe. La réactivité de la molécule dépend du nombre de groupements hydroxyles contenus dans la molécule. La position des OH dans un polyol (isomérisme) semble être l'équivalent de la grandeur de la chaîne centrale dans un alcool monohydrique dont la vitesse et le taux de conversion sont tributaires.

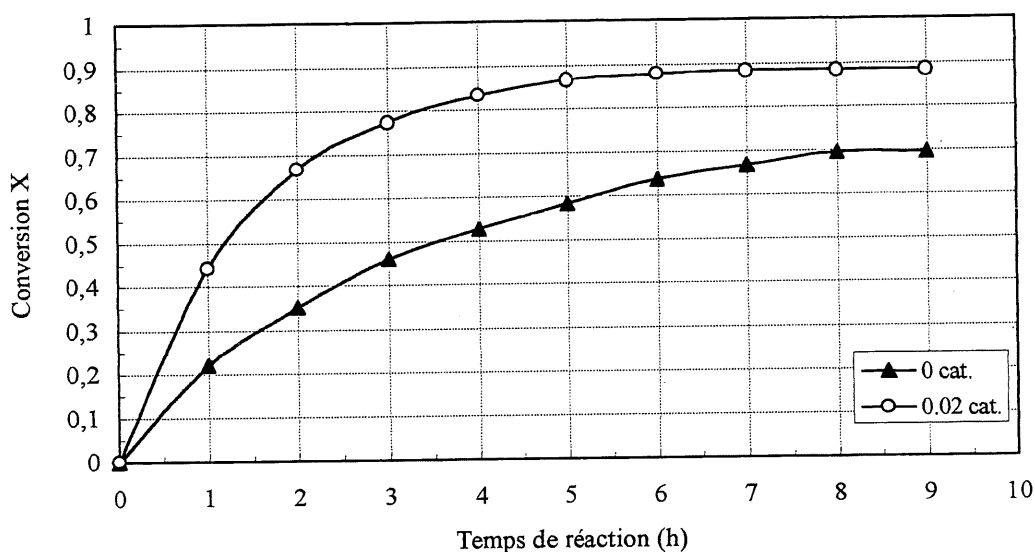


Figure 4.10 Taux de conversion avec le NPG avec et sans catalyseur

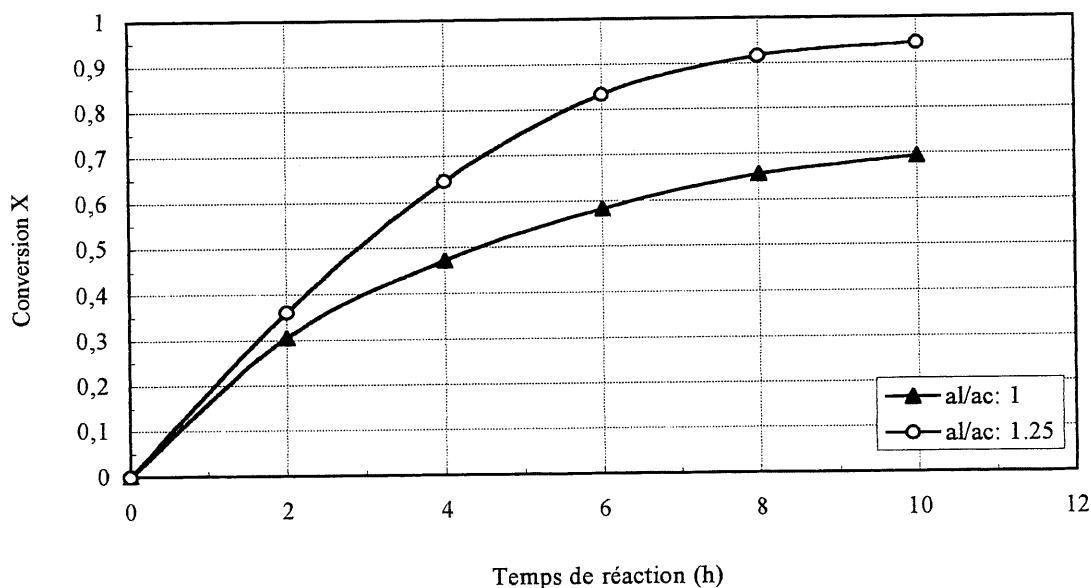


Figure 4.11 Taux de conversion avec le NPG en excès

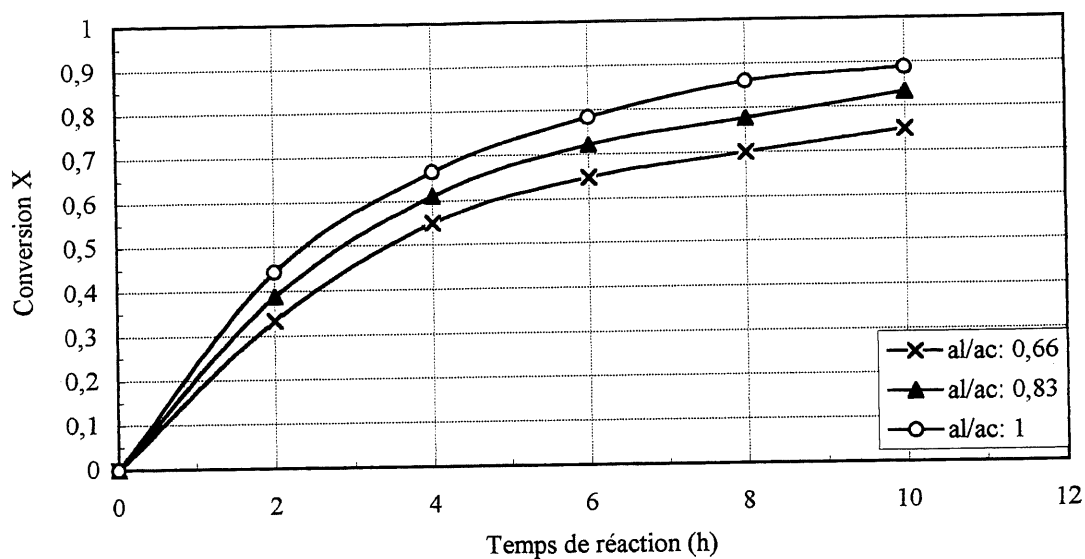


Figure 4.12 Taux de conversion avec le TMP en excès, sans catalyseur

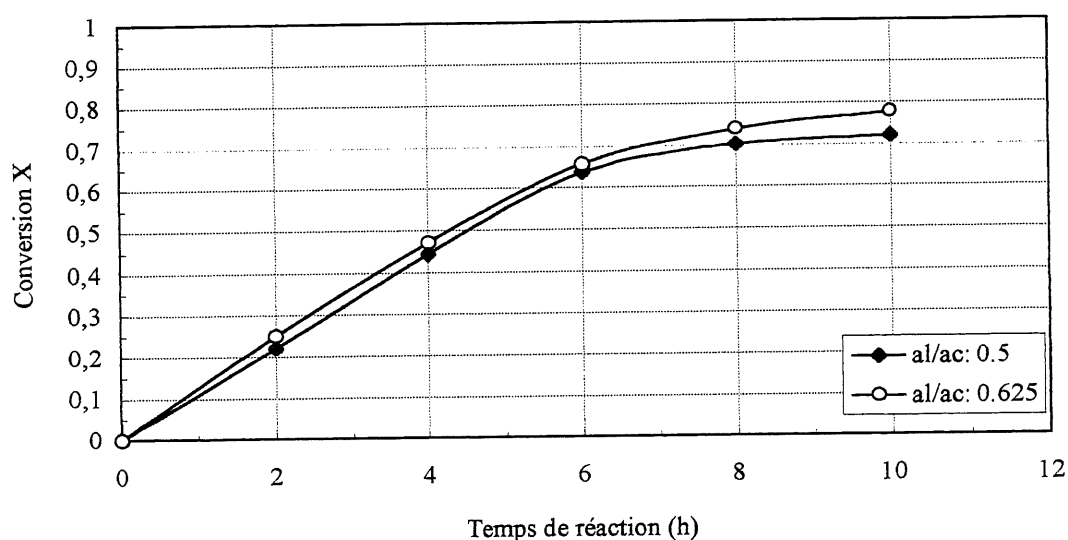


Figure 4.13 Taux de conversion avec le PET en excès, sans catalyseur

Les résultats montrent que l'augmentation du nombre de groupements hydroxyles agit négativement sur la vitesse et le taux d'estérification. Ceci signifie que plus la molécule est encombrée stériquement, plus il est difficile au groupement alcyl de l'acide de se greffer sur le groupement aryl du polyol. Par conséquent, la conversion avec le néopentyl glycol avec 2 OH ne peut donner que le meilleur taux qui est de 88,3 %. Cependant, avec le TMP dont la molécule est plus encombrée à 3 groupements OH, le taux de conversion était de 87,7 %.

La conversion est encore plus faible avec le PET dont la molécule possède 4 OH, avec un taux de 72%.

L'excès de polyols favorise une meilleure conversion. Avec 200% d'excès, la réaction a atteint son équilibre après 0,94, 0,88 et 0,77 de conversion avec le NPG, le TMP et le PET respectivement, alors qu'avec les quantités stœchiométriques, la conversion ne dépassée pas 0,7 avec le polyol le moins fonctionnalisé. Des résultats similaires ont déjà été confirmés par DUNLAP et coll lors de l'estérification sélective des acides gras du tall oil avec le PET.

Le taux de conversion le plus élevé a été obtenu lorsque le rapport polyol/acide était supérieur à 0,5. Ce rapport a été calculé en fonction du nombre de OH dans le polyol et non pas en fonction de sa masse molaire.

Mais dans la structure de l'ester, l'excès de polyol provoque cependant, une distribution aléatoire de l'acide en laissant quelques hydroxyles libres. Ce phénomène engendre deux types de polyesters; ceux avec les hydroxyles complètement estérifiés et ceux où une partie des hydroxyles sont estérifiés. L'aspect physique d'un produit complètement estérifié et d'un produit partiellement estérifié n'est pas différent. Mais à partir des spectres infrarouge obtenus sur ces produits, la présence des deux types d'esters a été confirmé (voir annexe 2). Notons que ces esters ont été formulés dans les mêmes conditions opératoires et qu'il est difficile de les considérer séparément.

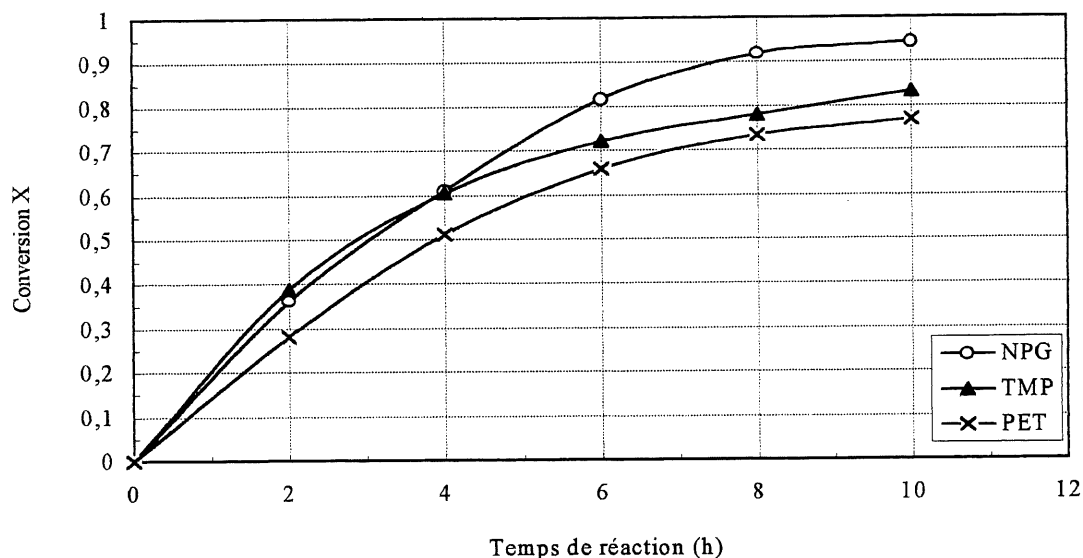


Figure 4.14 Effet de la fonctionnalité du polyol sur la conversion

Les taux de conversion obtenus confirment aussi la réactivité la plus élevée du polyol le moins encombré (figure 4.14). En effet, la fonctionnalité agit sur la réactivité dans l'ordre suivant:



4.4 Résultats de l'infrarouge

Dans les esters d'acides insaturés, comme est le cas des TOFA, l'effet produit par la double liaison des acides oléique et linoléique sur la vibration du groupe - COOR dépend de la position de la double liaison par rapport à ce groupe. Les vibrations des liaisons C = O et C - O - R' dépendent de la nature du radical R de l'acide et surtout du radical R' de l'alcool à partir duquel l'ester a été formé.

Les spectres des esters des TOFA (annexe 2) présentent une bande intense entre 1150 et 1280 cm^{-1} , accompagnée de plusieurs bandes intenses, entre 100 et 1300 cm^{-1} . Les bandes ont été attribuées à des vibration des liaisons C - O et O - R' du groupe COOR'.

La fréquence d'absorption du C = O des monoesters et polyesters des TOFA obtenus, dilués avec le tétrachlorure de carbone est donnée sur le tableau suivant.

TABLEAU 4.7 BANDES D'ABSORPTION DU C = O POUR LES ESTERS DES TOFA

Alcool	éthanol	isopropanol	isobutanol	2-octanol	tert butyl	éthylène glycol	NPG	TMP	PET
C = O	1726	1720	1724	1718	1708	-	1724- 1728	1728- 1732	1735

Le caractère polaire prononcé du groupement carbonyle détermine des absorptions intenses en infrarouge, et sa position est difficile à mesurer si l'échantillon n'est pas dilué. Notons que cette vibration est très sensible à la polarité du solvant et de larges déviations sont anticipées quand on change de solvant. La bande apparaît isolée, sans être superposée à d'autres bandes, et ceci lui confère une valeur analytique remarquable.

Afin d'interpréter les spectres, on peut les diviser en 6 régions:

Région 1: 3600 - 3200 cm^{-1} , groupement OH

Région 2: $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, bande d'absorption des C - H (vibration plan)

Région 3: $1800 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, bande de vibration du carbonyl de l'ester, C = O

Région 4: $1500 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, bande d'absorption des C - H (vibration d'élongation)

Région 5: $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$, bande d'absorption du groupement C - O

Région 6: $1000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, bande de vibration de la chaîne principale.

Dans la région de vibration de valence CH, les acides insaturés sont caractérisés par les vibrations de la liaison = C - H, qui produisent des absorptions au dessus de 3000 cm^{-1} , et par les vibrations de valence des groupes CH_2 et CH_3 de la partie saturée de la chaîne. Dans les stéréoisomères *Cis* des acides oléique et linoléique, la vibration de valence = CH a une fréquence de 3020 cm^{-1} . L'intensité de cette bande augmente proportionnellement avec le nombre de doubles liaisons de la chaîne. Parallèlement à l'accroissement de l'intensité des absorptions dues aux groupements CH_2 (2920 et 2850 cm^{-1}) ainsi qu'aux groupements CH_3 terminaux (2920 et 2870 cm^{-1}) la variation de l'intensité relative des bandes $\nu = \text{C} - \text{H}$ et νCH_2 est utilisée pour déterminer le degré d'insaturation des acides.

L'absence de la bande d'absorption du groupement OH dans les spectres des monoesters indique l'absence de l'alcool dans l'ester, et par conséquent, sa pureté. Cependant, sur le spectre de l'ester du tert butanol, on remarque l'absence du groupement carbonyl de l'ester. La bande d'absorption à l'intervalle de 1708 cm^{-1} est celle du carbonyl de l'acide n'ayant pas réagit semblable à celui retrouvé sur le spectre des TOFA avant estérification. Le groupement carboxyle - COOH existe toujours et s'observe dans l'intervalle de $2500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ainsi que le groupe R - OH dans l'intervalle de $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. Ces deux bandes superposées forment une large base commune lorsque l'acide ne réagit pas ou très peu. Dans les alcools tertiaires, on a attribué à la vibration $\nu \text{C} - \text{OH}$ une bande ayant la fréquence de 1140 cm^{-1} . Le tert butanol absorbe à 1205 cm^{-1} . Les variations de fréquence peuvent être attribuées aux interactions vibrationnelles entre les liaisons C - O et C - C, plus prononcées dans ces structures.

Le spectre de l'éthylène glycol indique la présence d'un OH non estérifié. L'estérification des polyols est régit par des réactions aléatoires et effets de substitution [JENNIFER, 1991]. Bien que la conversion était de 0,877, ce résultat indique tout de même un ester partiellement estérifié. En théorie, le spectre de l'ester de l'éthylène glycol présente des bandes OH à 3644 et à 3612 cm^{-1} . La première bande correspond à la vibration de valence O-H du groupe hydroxyle qui ne

forme pas de liaison hydrogène, la seconde correspond à la vibration de valence de l'H qui participe à la liaison hydrogène OH...O. La différence (en cm^{-1}) entre ν OH non associé et ν OH associé est, dans ce cas, de 32 cm^{-1} . En général, $\Delta\nu$ varie dans de larges limites en fonction de la position réciproque des deux groupements hydroxyles.

À partir des spectres des polyesters, on peut identifier ceux qui sont complètement estérifiés et ceux qui ne le sont pas. Le groupement OH est présent dans tous les spectres obtenus en utilisant un excès de polyol, et s'observe sur la bande d'absorption de $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$. L'existence d'un tel groupement indique donc la présence d'une molécule partiellement estérifiée. Ce phénomène a lieu pour les raisons suivantes: a) la plupart des polyols ne sont pas ou sont faiblement miscibles avec les acides gras même à température élevée quand leurs esters sont produits. Les acides gras du tall oil réagissent ensuite avec l'ester produit et les polyols eux mêmes en donnant plus de produits estérifiés que prévu. b) la présence de l'excès cause une distribution aléatoire du groupe alkyle de l'acide.

Dans le domaine des lubrifiants, la présence du groupement hydroxyle n'est pas très apprécié. L'ester partiel peut causer un gonflement au niveau des élastomères. Une deuxième estérification est nécessaire pour faire réagir le reste des groupements OH. Cette possibilité offre cependant, un moyen pour améliorer d'avantage les propriétés des ces esters.

Les produits obtenus dans les conditions stoechiométriques de concentration sont plus estérifiés. En faisant la comparaison entre les deux spectres (ceux des esters partiels et ceux des esters non partiels), on observe l'absence de la bande d'absorption du groupement OH dans les spectres d'esters non partiels produits à partir des quantités stoechiométriques.

Dans le spectre du néopentylglycol, la présence du groupement méthyle sur le carbone quaternaire de l'ester, est observé comme un accroissement d'intensité du méthyle C - H à 1381 cm^{-1} . L'ampleur de cette bande est plus prononcé avec le NPG car il possède deux groupements méthyle [COATES]. Cet effet peut être très intéressant dans la mesure où l'on peut diagnostiquer les esters à base de NPG, s'il s'agit bien sûr du même acide, par conséquent, le même nombre de groupements méthyles.

Partie II: Résultats rhéologiques

La performance d'une huile de base dépend de la composition et de la structure obtenue dans l'ester final. Il est souvent difficile de réaliser le compromis entre les caractéristiques à haute température du lubrifiant et la performance de la viscosité à basse température. Ces deux caractéristiques sont influencées par la nature de l'alcool, la structure et la longueur du groupe alkyle de l'acide. Les propriétés de l'ester sont alors une fonction du poids moléculaire, de la forme et la longueur de la chaîne moléculaire ainsi que de la position du groupement carbonyle.

L'utilisation des alcools de différente nature et structure avait pour objet de comparer les propriétés des esters obtenus. L'estérification des TOFA avec les monoalcools ne peuvent produire que des monoesters alors que l'éthylène glycol, qui possède deux groupements OH sur deux atomes de carbone différents, produit un diester. L'estérification des TOFA avec les polyols, permet l'obtention de produits plus riches en groupements esters; diester avec le NPG, triester avec le TMP et tétraesters avec le PET.

Les propriétés que nous avons mesuré sur nos produits sont: la viscosité à 40 et à 100°C, le point d'écoulement et l'indice d'acide. Ces propriétés étaient mesurées par les méthodes ASTM utilisées dans le domaine des lubrifiants et des huiles d'hydrocarbures, tableaux 4.8 et 4.9.

TABLEAU 4.8 PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES MONOESTERS DES TOFA

Ester de	Viscosité à 40°C, cSt	Viscosité à 100°C, cSt	Indice de viscosité	Point d'écoulement, °C	Indice d'acide, mg KOH/g
éthanol	4,92	1,90	200,00	- 30	0,35
isopropanol	5,69	2,08	196,00	- 33	3,25
isobutanol	6,16	2,20	197,27	< - 50	0,27
2-octanol 1%cat.	7,56	2,44	163,09	- 47	0,98
2-Octanol 2% cat.	9,17	2,86	178,88	- 42	3,62
tert butanol	29,10	6,57	192,00	- 15	156,00
tert butyl + 2-éthylhexanol	11,60	3,36	178,00	- 41	34,60

4.5 Effet de la structure de l'alcool sur la viscosité

Le travail s'effectuait pour étudier la viscosité était basé sur la structure des alcools. La viscosité est une propriété fondamentale de la molécule de lubrifiant, et elle est fonction de la structure de molécules individuelles ou de leur mélange, et dépend de la taille et de la forme moléculaire. Il existe une relation très étroite entre la viscosité et le nombre d'atomes de carbone dans la chaîne principale de la molécule.

Les résultats obtenus sur les monoesters montrent que la viscosité est fonction de la longueur de la chaîne principale de l'alcool (figure 5.1). En effet, à 40°C elle est de 4,92 cSt avec l'éthanol à 2 atomes de carbone, alors qu'avec le 2-octanol à 8 atomes de carbone elle est de 7,56 cSt.

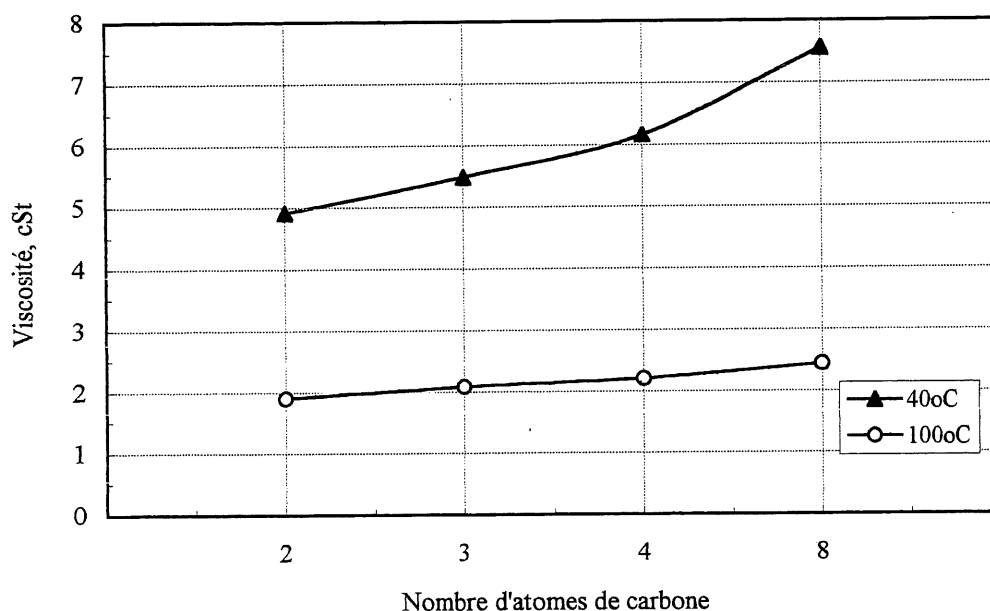


Figure 4.15 Effet de la grandeur de la chaîne d'alcool sur la viscosité

La courbe montre que la viscosité à 40°C augmente d'environ 0,5 cSt pour chaque groupe de $-CH_2$ rajouté dans la chaîne principale. Nous n'avons pas représenté graphiquement la viscosité obtenue par le tertbutyl car celle-ci n'est pas la viscosité réelle de l'ester du tertbutyl avec les TOFA mais plutôt celle du mélange d'alcool tertbutylique et de TOFA qui n'a pas réagi. Rappelons que l'indice d'acide de ce mélange était de 156 mgKOH/g, comparé avec celui des alcools primaires qui était de 0,2 - 0,9 mgKOH/g.

La viscosité du diester de l'éthylène glycol est de 17,95 cSt à 40°C et 4,54 cSt à 100°C. Elle est supérieure à la viscosité de tous les monoesters et inférieure à celle de tous les polyesters. L'éthylène glycol possède le même nombre d'hydroxyles que le NPG, mais n'ont pas la même viscosité ni la même masse molaire, celle de l'ester de l'éthylène glycol est de 594 et celle de l'ester du NPG est de 631. On confirme là aussi la dépendance nette de la viscosité de la masse molaire des esters.

Dans le cas des polyesters, la viscosité est à la fois fonction de la masse et de la forme moléculaire du polyester lui même.

TABLEAU 4.9 PROPRIÉTÉS RHÉOLOGIQUES DES POLYESTERS DES TOFA

a) Quantités stœchiométriques

Propriétés	éthylène glycol	NPG	TMP	PET
Viscosité à 40°C, cSt	17,95	24,68	47,80	103
Viscosité à 100°C, cSt	4,54	5,96	9,42	14,70
Indice de viscosité	181	203	185	147
Point d'écoulement, °C	-30	-39	-42	-39
Indice d'acide, mgKOH/g	0,08	2,41	0,60	0,26
Couleur	3,00	3,00	L 3.0	-

b) En présence d'excès de polyol

Propriétés	NPG		TMP			PET		
	+100%	+150%	+100%	+150%	+200%	+100%	+150%	+200%
Viscosité à 40°C, cSt	25,10	25,50	55,80	67,40	78,90	101	103	138
Viscosité à 100°C, cSt	5,02	5,29	9,40	9,63	11,10	14,70	16,40	20,40
Indice de viscosité	169	145	150	123	129	176	172	147
Point d'écoulement, °C	- 35	- 27	-	-	-	-	- 39	- 36
Indice d'acide, mg KOH/g	1,56	0,52	7,68	5,14	0,64	0,814	0,27	1,98

L'indice d'acide ne dépend d'aucun paramètre spécifique. La valeur la plus basse que nous avons obtenu, est celle obtenue avec l'éthylène glycol, probablement dû à la position des groupements OH beaucoup plus accessible que celle des polyols.

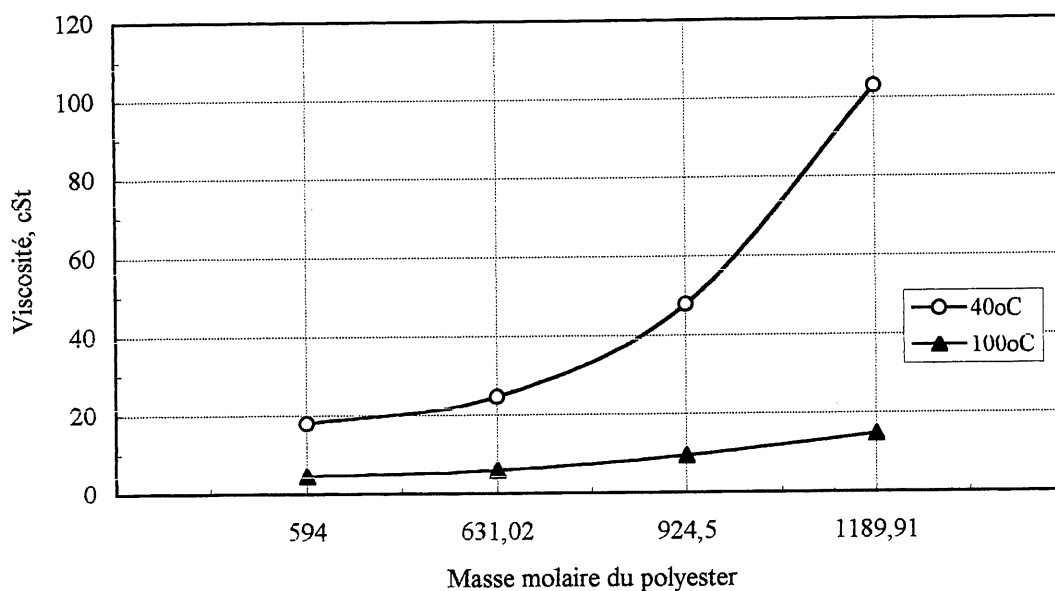


Figure 4.16 Effet de la masse molaire des polyesters sur la viscosité
Des résultats comparatifs ont été obtenus par NIEDZIELSKI et EDMUND.

4.6 Effet de la structure de l'alcool sur l'indice de viscosité

L'indice de viscosité est une formule empirique qui indique le degré de changement de la viscosité en fonction de la température. Les résultats obtenus sur les monoesters montrent que

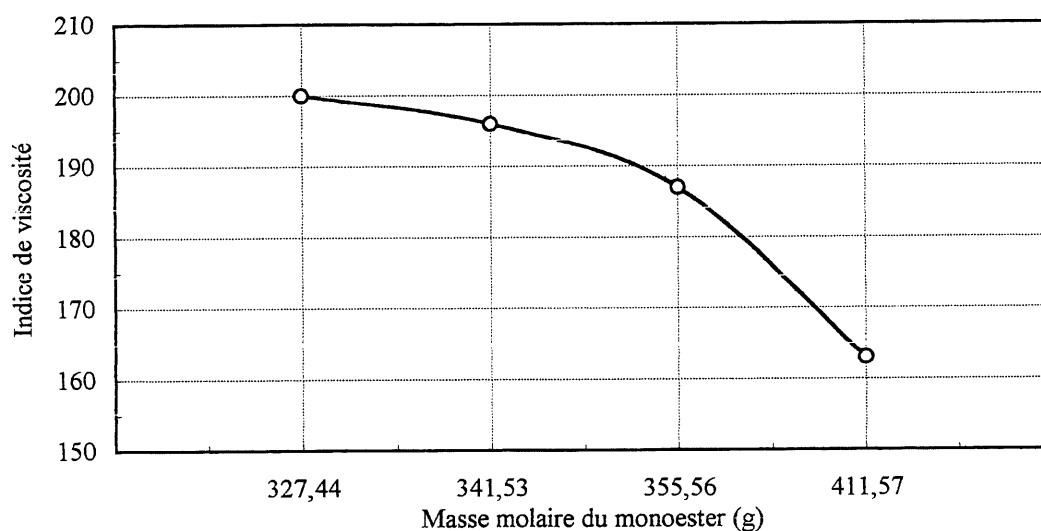


Figure 4.17 Effet de la masse molaire des monoesters sur l'indice de viscosité

l'indice de viscosité est très influencé par la longueur et la masse molaire des alcools (fig. 4.17). Avec l'éthanol, l'indice de viscosité est de 200, alors qu'avec le 2-octanol il est de 163.

TABLEAU 4.10 STRUCTURES POSSIBLES DES ESTERS DE POLYOL

Polyol	1 OH estérifié	2 OH estérifiés	3 OH estérifiés	4 OH estérifiés
NPG	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{H}_3\text{C-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{ OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{H}_3\text{C-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array} $		
M.M.	monoester: 367	diester: 631		
TMP	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{ OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{ OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{ OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \quad \text{O} \\ \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array} $	
M.M.	monoester: 397	diester: 661	triester: 924	
PET	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{HO-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{ OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{ OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{R-C-O-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{ OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{ OH} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \quad \text{O} \\ \text{R-C-O-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{ OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \quad \text{O} \\ \text{R-C-O-CH}_2\text{-C-CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{CH}_2\text{-O-C-R} \\ \\ \text{O} \end{array} $
M.M.	monoester: 399	diester: 663	triester: 926	tétraester: 1189

Les résultats de COHEN et coll. ont montré que la structure de l'alcool a plus d'effet sur l'indice de viscosité que celle de l'acide. En effet, pour le même acide, le di-2-éthylbutyl sébacate a un indice de viscosité de 158 alors que le di-1,3-diméthylbutyl sébacate a un indice de 125. Ces résultats montrent aussi que la présence du groupement éthyle est beaucoup plus

favorable que celle d'un groupement méthyle. Ce fait nous amène à conclure que l'indice de viscosité est influencé et par la longueur de la chaîne d'alcool et par sa masse molaire.

Avec les polyols, le résultat est le même que celui obtenu avec les monoalcools. Cependant, cette influence réside cette fois-ci dans la fonctionnalité du polyol. Si la fonctionnalité augmente la viscosité, cependant elle diminue l'indice de viscosité (fig. 4.18). Avec le néopentyl glycol un indice de 202 a été obtenu, alors qu'avec le pentaérythritol nous avons obtenu un indice de 134.

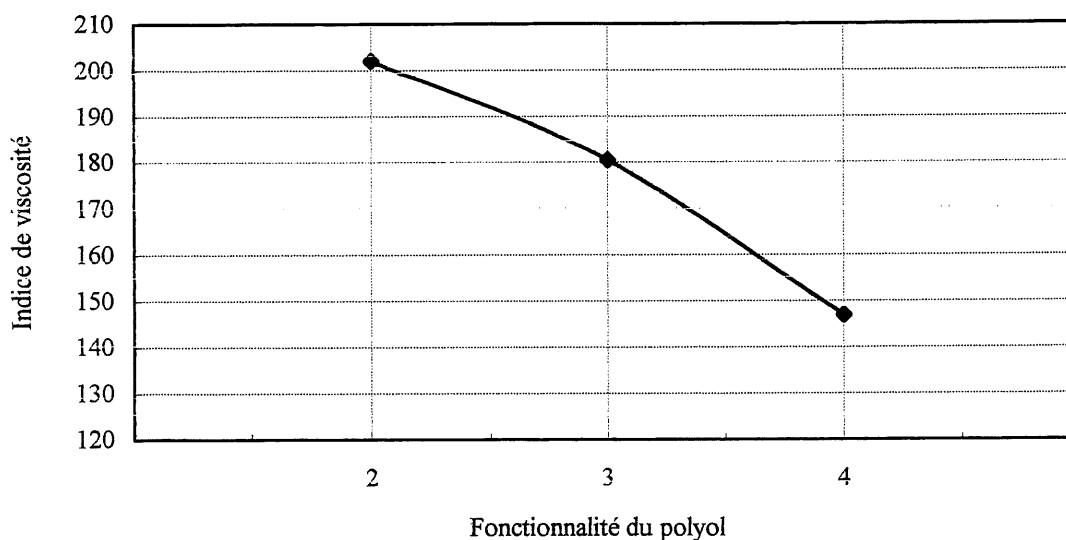


Figure 4.18 Effet de la fonctionnalité sur l'indice de viscosité

En conclusion, on découvre que les esters les plus visqueux possèdent l'indice le plus bas. Cette conclusion est en accord avec la théorie de BRIANT et coll. En terme de propriété, la viscosité des huiles légères sera moins influencée par la température que celle des huiles visqueuses.

4.7 Effet de la structure sur le point d'écoulement

Le point d'écoulement d'une huile est la température à laquelle celle-ci coule lorsqu'elle est refroidie sans agitation dans des conditions normalisées. La connaissance du point d'écoulement indique la température à laquelle un carburant est assez fluide pour être pompé ou transféré.

Le point d'écoulement est fonction principalement de la structure de la molécule de l'ester. Le groupement éther – C – O – C augmente la liberté des rotation de la molécule, ce qui a pour effet de diminuer la viscosité et le point d'écoulement [BRIANT et coll.]. La position du groupement carbonyle – C = O n'est pas sans importance comme celle des chaînes latérales dans les hydrocarbures. Placé au centre de la chaîne, ce groupement produit l'effet maximal sur le point d'écoulement et la viscosité, et en bout de chaîne, l'effet minimal.

Les résultats sur le tableau 4.11 montrent que les monoesters des TOFA possèdent un bon point d'écoulement entre -30°C et -50°C avec l'isobutanol. La masse moléculaire des esters n'a aucune influence sur le point d'écoulement.

TABLEAU 4.11 EFFET DE LA STRUCTURE SUR LE POINT D'ÉCOULEMENT ET DE L'IV

Alcool	Structure de l'ester	Masse molaire	Point d'écoulement, °C	Indice de viscosité
éthanol	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R}$	327	- 30	200
isopropanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R} \end{array}$	341	- 33	196
isobutanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{R} \end{array}$	355	- 50	197
2-octanol	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{R} - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{O} \end{array}$	411	- 47	163

Avec l'éthylène glycol, un point d'écoulement – 50 °C a été atteint. Dans la structure de cet ester, les deux groupements esters se trouvent près du centre de la molécule. Ce qui correspond à la conclusion de METER qui stipule que lorsque les groupements esters sont au

centre de la chaîne, les produits sont moins visqueux que lorsqu'ils sont aux extrémités, et l'influence sur le point d'écoulement est plus sensible.

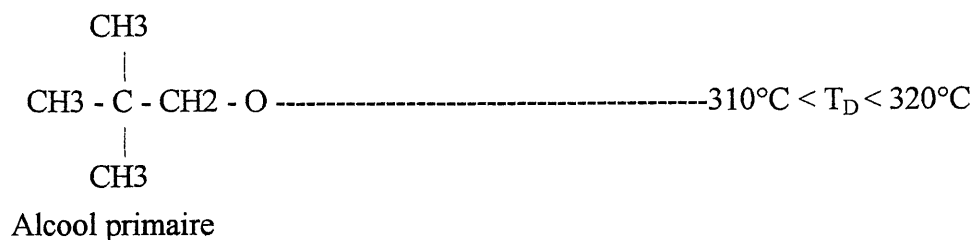
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{R} - \text{C} - \text{O} \quad \text{O} - \text{C} - \text{R} \\ \qquad \quad \\ \text{O} \qquad \quad \text{O} \end{array} $	Point d'écoulement, °C	$ \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{R} \\ \\ \text{H}_3\text{C} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C} - \text{R} \\ \\ \text{O} \end{array} $
- 50		- 30
594	Masse molaire	631
Diester de l'éthylène glycol		Diester du néopentylglycol

Si l'on compare le diester de l'éthylène glycol et celui du néopentyl glycol, on constate que la structure ainsi que la position du groupement ester sont différentes. Lorsque les groupements esters sont rapprochés, le point d'écoulement est plus bas.

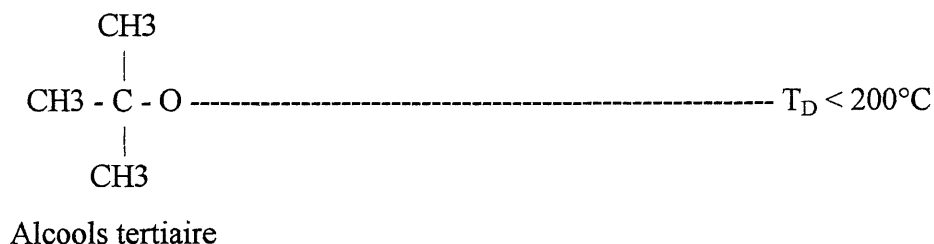
Avec les polyols, le point d'écoulement est fonction principalement de la structure du polyester. À partir de ces structures, on constate un plus bas point d'écoulement avec le TMP qui est de - 42 °C alors qu'avec le NPG et le PET il est de - 39 °C dans les deux cas. Ce résultat a également été obtenu par d'autres auteurs comme CHAO et coll en 1966 et en 1979. Lorsqu'ils ont estérifié le PET avec l'acide 3,3-diméthylpentanoïque, ils ont atteint un point d'écoulement de -23°C, alors qu'avec le TMP et l'acide 5,5-diméthylhexanoïque, l'ester a un point d'écoulement de -31.7°C. De ce fait, on pourrait conclure que l'amélioration du point d'écoulement est attribuée à la structure asymétrique du TMP contrairement à celle du NPG et du PET qui est symétrique.

4.8 Stabilité thermique

La structure de l'ester a un effet considérable sur sa stabilité thermique. Les esters les plus stables sont ceux qui sont préparés à partir des alcools primaires. SZYDYWAR (1984) a établi la plage de température dans laquelle l'ester d'alcool primaire et celui d'alcool secondaire se décomposent.



où T_D est la température de décomposition



Les alcools néopentyliques que nous avons utilisés sont des alcools primaires de nature très stable. Nous n'avons fait d'essai de stabilité thermique sur les esters des TOFA, mais les esters issus de cette structure sont très stables. Cette stabilité est attribuée à l'absence de l'hydrogène sur le carbone β de l'alcool [BARNES et FAINMAN]. La dégradation thermique du polyol ester résulte d'une intervention des radicaux libres qui nécessitent une plus grande énergie.

4.9 Stabilité à l'oxydation

Comme tous les hydrocarbures, les esters se dégradent sous l'effet de l'oxygène pour former des peroxydes intermédiaires. Au cours du fonctionnement d'une machine, l'acidité du lubrifiant augmente avec la formation des acides à chaînes courtes, des cétones, des aldéhydes de l'eau et du CO_2 . L'acidité augmente la viscosité, sans par autant encrasser l'équipement. Mais l'insaturation de l'acide oléique et la double insaturation de l'acide linoléique affaiblissent considérablement cette stabilité. D'après des essais effectués à Prolab, la stabilité des esters des TOFA se trouvent dans l'intervalle de $75 - 80^\circ\text{C}$. Cependant, cette température pourrait être améliorée par le remplacement de l'atome d'hydrogène de la double liaison par des groupements fluorés plus stables [SZYDYWAR]. D'après KASTURI et VIRGINIA 1994, un pourcentage de 1-5%

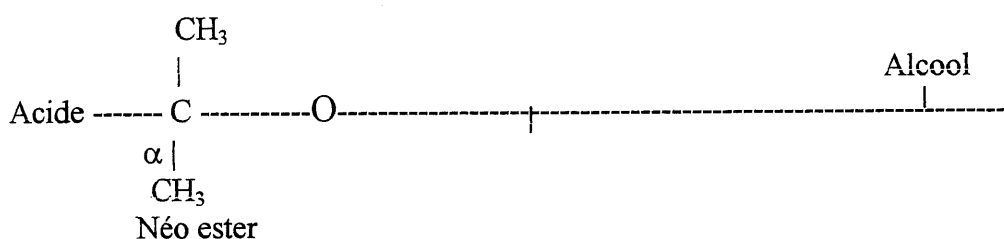
d'antioxydants améliore la stabilité à l'oxydation pour les huiles végétales par rapport à 0,1-0,2% pour les huiles minérales.

4.10 Stabilité à l'hydrolyse

L'hydrolyse de l'ester, comme l'on a vu dans la partie cinétique, est la réaction inverse de l'estérification en présence d'eau. L'inconvénient majeur de l'ester lubrifiant est sa tendance à l'hydrolyse. Le phénomène d'hydrolyse est dirigé par deux facteurs:

- les substituants polaires de la portion acide qui favorisent la réaction
- l'encombrement stérique de la portion acide qui, lui, ralentit l'hydrolyse.

Il y a tout de même un moyen qui semble efficace pour prolonger la durée de stockage de l'ester qui est celui de le stocker à l'état sec avec moins de 300 ppm d'eau.



La figure ci dessus démontre que l'encombrement stérique dû à la substitution alkyl sur le carbone α abaisse le taux de l'hydrolyse [SZYDYWAR].

4.11 Domaines d'application des esters des TOFA

Les monoesters des TOFA ont des viscosités à 40°C comprises entre 4.92 et 7.56 cSt. Selon SZYDYWAR, ils pourront être appliqués dans le domaine métallurgique, comme lubrifiant léger servant à usiner les pièces métalliques. Dans l'usinage des métaux, une couche mince de lubrifiant est appliquée sur le métal pour éviter l'usure et faciliter le travail. Ils pourront être appliqués également dans les moteurs à deux temps en les mélangeant directement avec le carburant. Dans le dernier cas, la stabilité à l'oxydation est un paramètre dont on peut négliger. L'ester de base ne forme pas de dépôts gommeux grâce à sa fluidité en donnant de résultats plus satisfaisant par rapport à une huile de forte viscosité.

Les polyesters, par contre, sont plus visqueux, ont un indice de viscosité assez haut avec un point d'écoulement relativement bas notamment avec le TMP, ce qui n'est pas le cas dans les huiles à base minérale. Ces polyesters peuvent être employés dans les applications pneumatiques légères et dans les moteurs à deux temps, hiver et été. Ils peuvent être également mélangés avec les monoesters pour faire des lubrifiants multigrades.

En effet, les poly alfa oléfines (PAO) sont considérés comme les meilleurs lubrifiants minéraux synthétiques avec les propriétés rhéologiques présentées dans le tableau 4.12 Rappelons que pour la synthèse des PAO, trois étapes sont nécessaires;

- polymérisation de l'éthylène pour produire le décène-1,
- oligomérisation du décène-1 pour produire des trimères et tétramères insaturés (oligomères),
- hydrogénation du décène-oligomère pour arriver au trimère et oligomères saturés.

Dans le tableau 4.12, on constate que les valeurs de la viscosité pour les deux types de lubrifiants se trouvent dans le même intervalle excepté pour le PET dont la viscosité est supérieure à celle du PAO à cause de sa fonctionnalité quadruplée. L'indice de viscosité élevé de nos produits indique une stabilité supérieure ou égale à celle des PAO. Quant au point d'écoulement, les PAO ont les meilleures propriétés aux basses températures par rapport aux produits des TOFA. Mais en utilisant des alcools à structures plus ramifiées, le point d'écoulement pourrait être fortement amélioré. À partir des étapes de synthèse des PAO, on voit clairement que la faible acidité ne provient pas de la formulation de base des PAO. Dans la synthèse des esters, l'abaissement de l'indice d'acide est tributaire du taux de conversion au cours de l'estérification ou encore des méthodes de neutralisation et purification des produits bruts.

TABLEAU 4.12 PROPRIÉTÉS COMPARATIVES DES PAO ET DES ESTERS DES TOFA

Propriétés	PAO [BOYLAN]	Monoester des TOFA	Polyesters des TOFA
viscosité à 40°C	5,10 - 65,70	4,92 - 7,56	17,95 - 103
viscosité à 100°C	1,70 - 9,78	1,90 - 2,44	4,54 - 14,7
indice de viscosité	122 - 139	163 - 200	147 - 202
point d'écoulement	- 54 -- - 72	- 30 -- < -50	- 30 -- - 42
indice d'acide	< 0,01	0,274	0,079

Un autre effet direct du groupement ester sur les propriétés physiques est celui d'abaisser la pression de vapeur (la volatilité) et par conséquent augmenter le point d'éclair. Ce fait, est attribué aux forts dipôles de l'énergie cohésive.

CONCLUSION

À partir des résultats rhéologiques des esters d'acides gras du tall oil, l'on constate qu'il y a possibilité de formuler des bases pour lubrifiants synthétiques à partir du tall oil. Cette constatation est démontrée par les valeurs des propriétés obtenues de viscosité, d'indice de viscosité, d'indice d'acide et du point d'écoulement. Cependant, les esters linéaires obtenus à partir des alcools monohydriques de faibles poids moléculaires ne peuvent pas être utilisés comme lubrifiants car le compromis viscosité - point d'écoulement est difficile à réaliser. Ils sont trop peu visqueux à moins d'allonger la chaîne, ce qui augmente leur point d'écoulement; et, si pour abaisser celui-ci la chaîne est ramifiée, alors la volatilité augmente et l'indice de viscosité diminue. Les esters néopentyliques sont beaucoup plus favorables. Leur structure est très ramifiée et ils portent de très longues chaînes latérales, de ce fait les indices de viscosité sont généralement moins élevés que ceux des esters de diacides linéaires, mais les points d'écoulement sont plus bas.

Du point de vue cinétique, nous avons démontré, à travers l'estérification des TOFA avec l'isobutanol, que la réaction suit un modèle cinétique du 2^{ème} ordre par rapport aux TOFA. La constante de vitesse est une fonction linéaire de la concentration du catalyseur et de la température. Nous avons conclu que la vitesse de la réaction non catalysée peut être négligeable par rapport à celle de la réaction catalysée. La réaction inverse (hydrolyse) a été considérée comme nulle, à cause de l'élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation, ceci ne peut être le cas si l'eau formée reste dans le système réactionnel.

De cette étude, nous pouvons conclure, que la conversion des TOFA avec les alcools polyhydriques, notamment avec le triméthylolpropane, donne des polyesters à caractère lubrifiant, très favorables pour les moteurs à deux temps, le travail des métaux et dans d'autres applications qui ne nécessitent pas une très haute température. La présence des doubles liaisons ne permet pas leur utilisation dans des conditions très sévères de température. Toutefois, l'addition des agents antioxydants augmente considérablement la stabilité à la température et à l'oxydation. Notons que 40 millions de tonnes d'huiles de lubrification sont consommés annuellement, dont 60% représente des huiles à moteurs [MAKKONEN]. Durant leurs utilisations,

la moitié est déversée dans l'environnement. Sachant qu'un litre d'huile minérale usée peut contaminer un million d'eau potable, l'inquiétude vis à vis de l'environnement devient un problème majeur. Les esters du tall oil sont biodégradables à 90% et au bout de 2 à 8 semaines.

Nos recommandations pour les travaux futurs sur l'estérification des acides gras du tall oil est tout d'abord d'éliminer la double liaison des acides oléique et linoléique par une hydrogénation préliminaire. Cette réaction permet l'obtention des acides gras liquides à la température ambiante avec 18 carbones. Elle permet aussi l'obtention des formules de base pour lubrifiants d'une qualité supérieure de stabilité à l'oxydation et à la température.

ANNEXE 1

Les méthodes ASTM utilisées pour la mesure des propriétés physico-chimiques des lubrifiants

La mesure de ces propriétés a été effectuée par les méthodes ASTM (American Society For Testing and Materials) utilisées dans le domaines des lubrifiants et des huiles pétrolières.

1. Mesure de la viscosité cinématique

Par la méthode ASTM D445, la viscosité est mesurée à partir du temps d'écoulement dans un capillaire d'une quantité donnée de liquide sous l'effet de la pesanteur. On étalonne le viscosimètre (figure 1.5) avec des huiles étalons et on mesure ce temps dans des conditions fixées par une norme. Le résultat est exprimé en centistokes (cSt). Elle est calculée par la formule suivante:

$$V \text{ (cSt)} = C t$$

où:

C constante du viscosimètre, cSt/s

t temps que met l'huile à passer à travers le capillaire, s

La mesure de la viscosité est essentielle pour les spécifications de plusieurs produits. Une augmentation de la viscosité peut révéler une contamination ou une oxydation. Une diminution de la viscosité peut être due à une dilution par un produit plus léger, à une dégradation de l'améliorant de l'indice de viscosité ou encore un craquage de l'huile à haute température. Le choix de la viscosité dépend de la température, la vitesse et la charge.

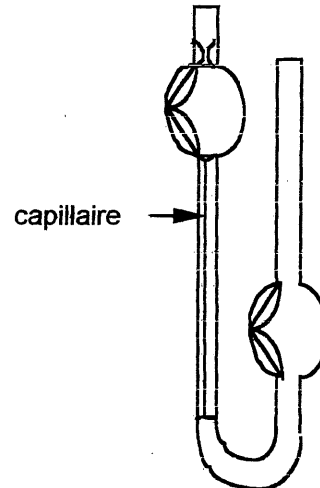


Figure 1.5 Viscosimètre d'Ostwald

2. Calcul de l'indice de viscosité (ASTM D2270)

L'indice de viscosité est une formule empirique. Il détermine le degré de changement de la viscosité de l'huile en fonction de la température. L'objectif visé par la formulation des lubrifiants est donc l'obtention d'une huile qui possède le plus haut indice de viscosité possible. Dean et Davis ont choisi deux familles d'huiles de référence, l'une constituée d'huiles de bonnes

qualités (famille H), l'autre constituée d'huiles de mauvaises qualités (famille L). Les huiles H ont un indice 100 (huiles paraffiniques) et les huiles L ont un indice 0 (huiles naphténiqes).

L'indice de viscosité est défini par la relation:

$$I.V = \frac{L - U}{L - H} \times 100$$

donc:

H viscosité à 40°C de l'huile d'indice 100

L viscosité à 40°C de l'huile d'indice 0

U viscosité à 40°C de l'échantillon

L'indice de Dean et Davis ne donne pas entière satisfaction, il semble avantager les huiles fluides. [BRIANT et coll.1985].

3. Mesure du point d'écoulement (ASTM D97)

C'est la température minimale dans laquelle l'huile coule lorsqu'elle est refroidie sans agitation sous des conditions normalisées. Après avoir chauffé l'échantillon au préalable, on le refroidi puis on l'examine à intervalles réguliers de 3°C. La plus basse température à laquelle le mouvement de l'huile est observé est noté comme le point d'écoulement.

4. Mesure du point d'éclair(ASTM D93)

C'est la température minimale à laquelle l'huile émet des vapeurs qui s'enflamment à l'approche d'une flamme. On remplit une cupule par l'échantillon et on le chauffe. La température augmente rapidement au début et plus lentement lorsqu'on approche du point d'éclair. À intervalles réguliers (tous les 2°C), une petite flamme passe au dessus de l'échantillon. On note la température à laquelle les vapeurs s'enflamment. Les points d'éclair se situent entre 175 et 225°C pour les huiles lubrifiantes.

5. Mesure du point de feu (ASTM D93)

C'est la température à laquelle l'huile s'enflamme et continue à brûler pendant au moins 5 secondes. Il se situe entre 120 et 257°C. La procédure est la même que celle utilisée pour la mesure du point d'éclair. On continue à chauffer après l'obtention du point d'éclair et on observe à tous les 2°C jusqu'à ce que l'huile s'enflamme et continue de brûler pendant 5 secondes. Par la variation du point d'éclair et du point de feu, on peut déterminer la contamination d'un lubrifiant par un produit plus léger (solvant, carburant) ou encore d'un produit plus lourd. Ces points nous indiquent également le degré d'inflammabilité du produit et par conséquent prévenir les incendies.

6. *Mesure de l'indice d'acide(ASTM D664)*

C'est la quantité d'hydroxyde de potassium, exprimé en mg, requise pour neutraliser un gramme d'échantillon. On dissout l'échantillon dans un mélange de toluène et d'alcool isopropylique, et on fait un titrage potentiométrique avec une solution alcoolisée d'hydroxyde de potassium (KOH à 0,1 N). On utilise une électrode de verre et une autre de référence au calomel. L'indice d'acide sert à évaluer l'oxydation de l'huile (qui devient alors acide), l'épuisement des additifs alcalins ou la contamination. Pour une huile à moteur, une baisse d'alcalinité indique un épuisement de la réserve alcaline (anti-acide). Ce test montre les changements qui s'opèrent dans une huile soumise à des conditions d'oxydation (apparition de produits nuisibles dans l'huile).

7. *Le moussage (ASTM D892)*

C'est la capacité du lubrifiant à relâcher l'air. Le moussage dans les huiles peut causer de sérieux problèmes mécaniques, surtout dans les engrenages à haute vitesse.

8. *Le pourcentage d'eau Karl Fisher (ASTM D4928)*

C'est la quantité d'eau présente (50 - 1000 mg/kg) dans les produits pétroliers liquides. Il peut être utile pour prédire la qualité et la performance d'un produit. Cette quantité doit être toujours inférieure à 0,1 %. La présence d'eau cause une diminution de la viscosité, la rouille et fait précipiter les additifs. Elle accélère l'usure et l'oxydation.

9. *Le point de trouble (ASTM D2500)*

C'est la température à laquelle la paraffine présente dans le produit commence à se cristalliser lorsque le produit est refroidi (turbidité visuelle). Il indique la plus basse température à laquelle le produit peut être utilisé. Il prévoit la température à laquelle les tamis des filtres du système d'admission du carburant diesel des moteurs pourraient être obstrués par la paraffine cristalline. Le type de paraffine, microcristalline ou amorphe, a un effet déterminant sur sa filtrabilité. La paraffine plus gluante obstrue plus rapidement les filtres.

10. *Prévention de la rouille (ASTM D665)*

Il est utilisé pour évaluer la capacité des huiles minérales à protéger contre la rouille les parties ferreuses où l'eau devient mélangée avec l'huile. On mélange 300 ml d'huile avec 30 ml d'eau à 60°C. On immerge une tige d'acier qu'on laisse exposée pendant 24 h. Le spécimen est observé pour noter les signes et le degré de rouille. Ce test indique comment les huiles minérales aident à prévenir la rouille.

11. Indice de base (ASTM D2896)

C'est la quantité d'acide perchlorique, exprimé en mg d'hydroxyde de potassium, requise pour neutraliser un gramme d'échantillon. La diminution de cet indice indique une dégradation des additifs alcalins.

12. Analyse spectrophotométrique d'absorption atomique

Ce type d'essai permet de connaître la nature et la quantité des particules métalliques présentes dans le lubrifiant. L'élément identifié est rapporté en parties par million. Ces éléments proviennent généralement du phénomène de l'usure ou des contaminants de l'extérieur.

13. Pourcentage de cendres (ASTM D482)

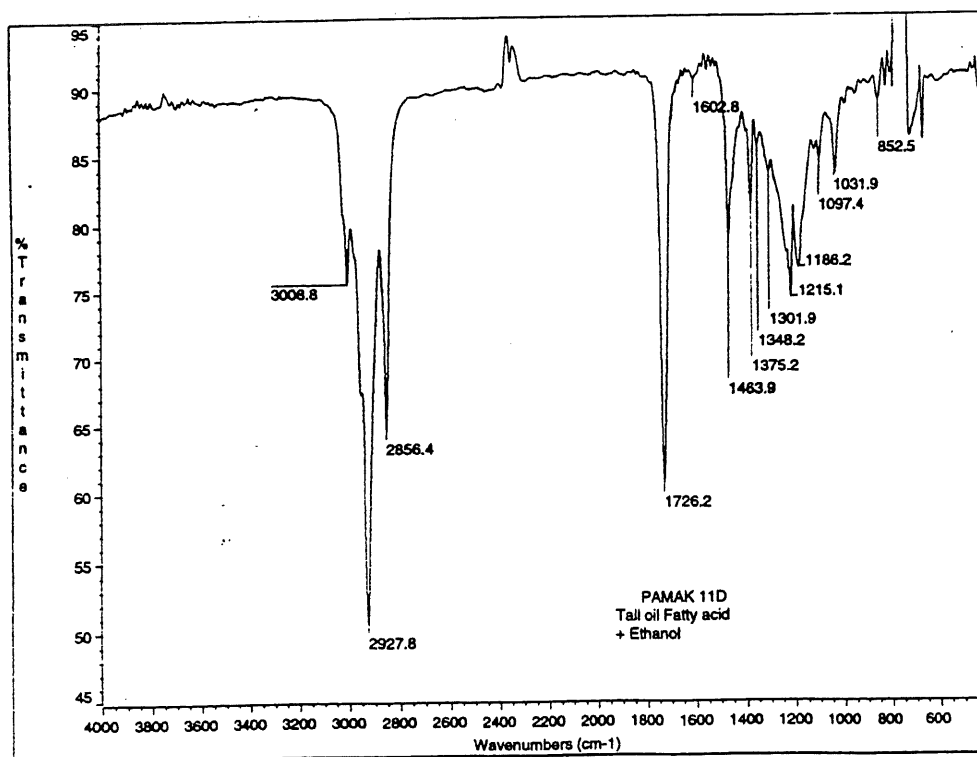
Il détermine la quantité de cendres présentes, situées entre 0,001 - 0,180 % de la masse des résidus d'essence, de carburant pour les turbines, des huiles lubrifiantes, des cires et d'autres produits pétroliers. Les cendres sont normalement considérées comme des impuretés indésirables ou des contaminants. On brûle l'huile dans un récipient en porcelaine puis on chauffe à 775°C pour éliminer le carbone. On pèse après refroidissement et on rapporte le résidu en pourcentage de poids original de l'échantillon. Il dépend du type d'huile.

14. Comparaison de la couleur (ASTM D1500)

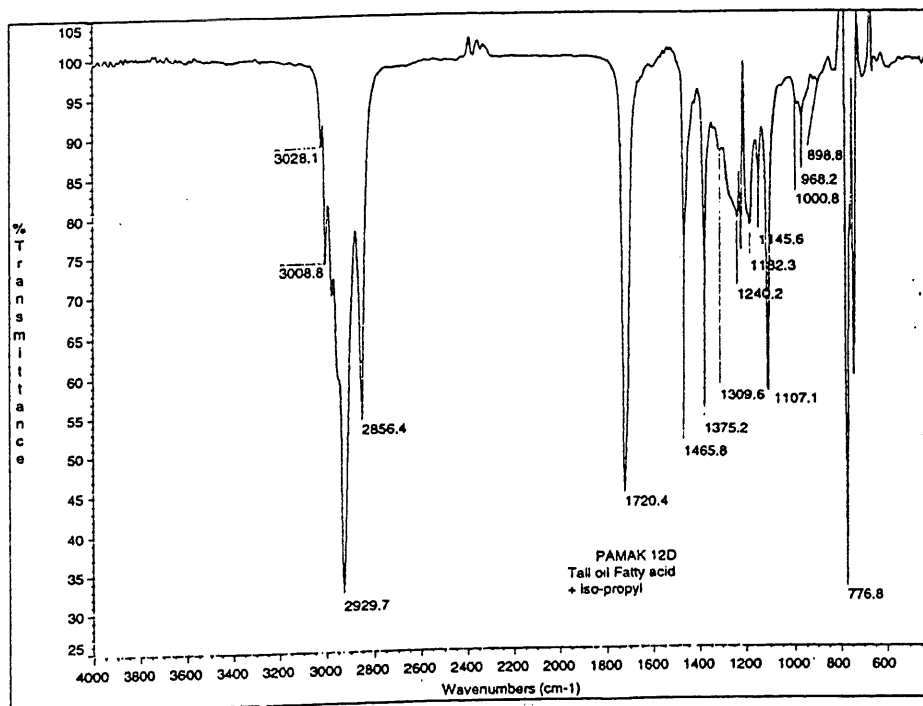
Cet essai est utilisé pour le contrôle manufacturier de la qualité de l'huile. Quand la plage de couleur d'un produit est connue, une variation à l'extérieur de cette plage indique une contamination possible avec un autre produit. Une couleur plus foncée indique l'oxydation ou la contamination par une huile plus foncée.

ANNEXE 2

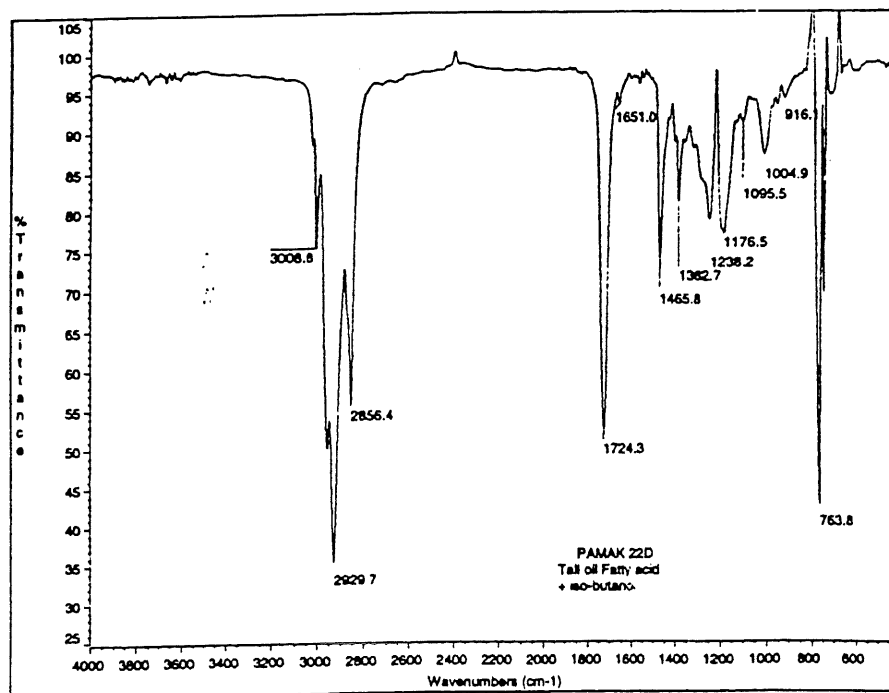
Dans cette annexe, sont présentés tous les spectres des produits des TOFA obtenus par l'analyse infrarouge. L'étude de ces spectres nous a permis de distinguer entre les produits partiellement estérifiés et les produits complètement estérifiés. Sur les spectres de ces derniers produits, on ne retrouve plus la bande d'absorption OH qui est dans le deuxième cas dans la région $3500\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ comme ceci est expliqué dans le chapitre 4.



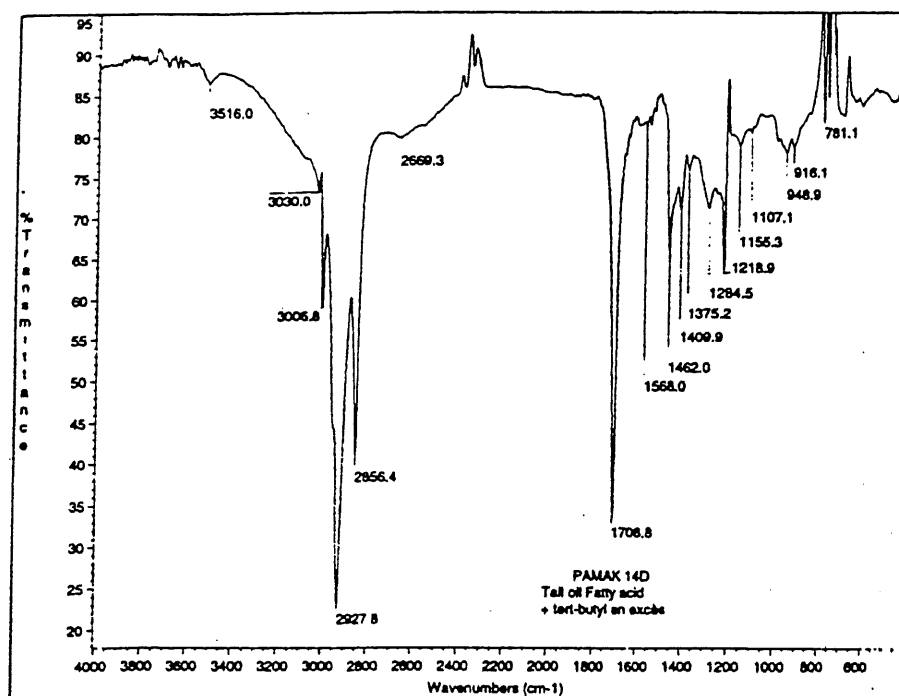
Spectre infrarouge de l'ester des TOFA avec l'éthanol



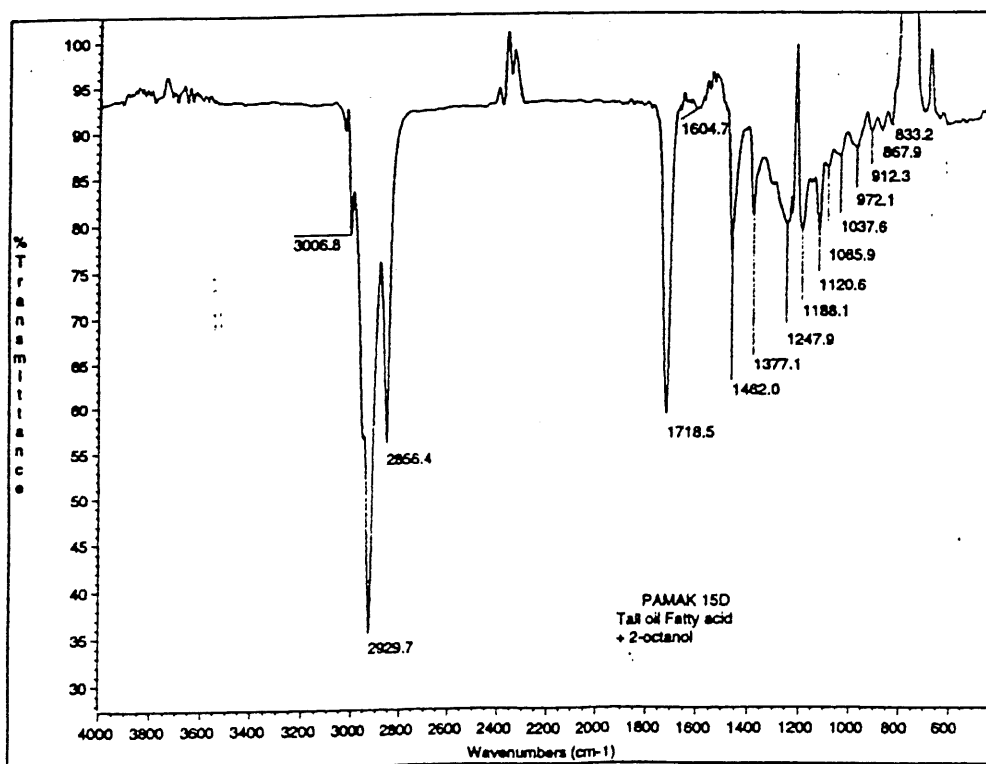
Spectre de l'ester des TOFA avec l'isopropanol



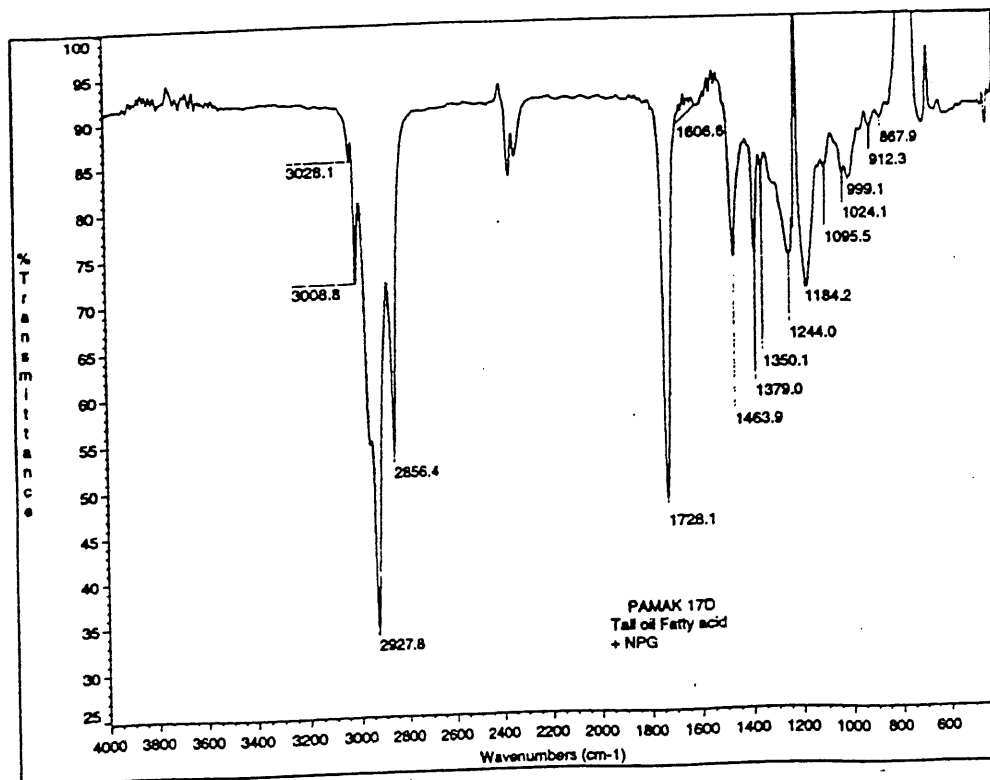
Spectre infrarouge de l'ester des TOFA avec l'isobutanol



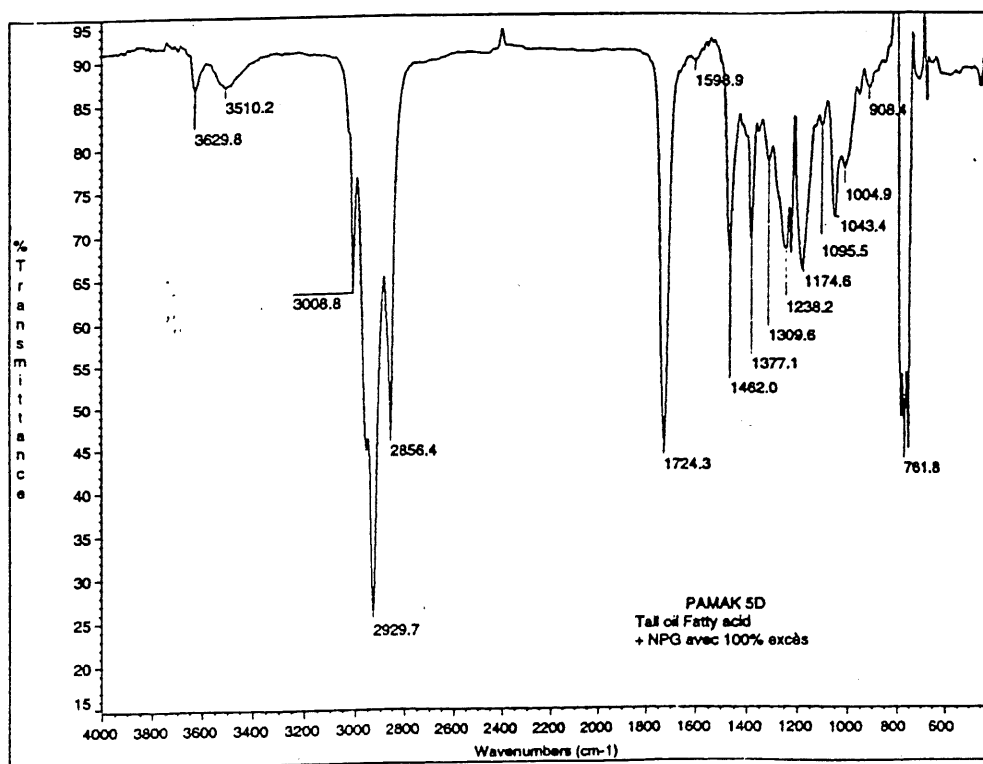
Spectre de l'ester des TOFA avec le tert butanol



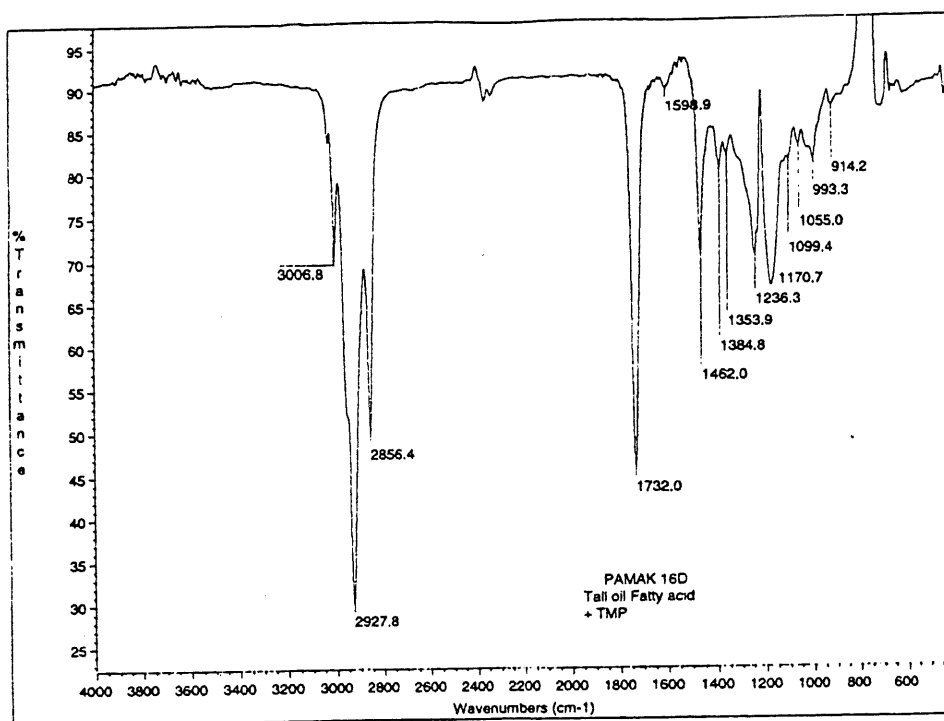
Spectre infrarouge de l'ester des TOFA avec le 2-octanol



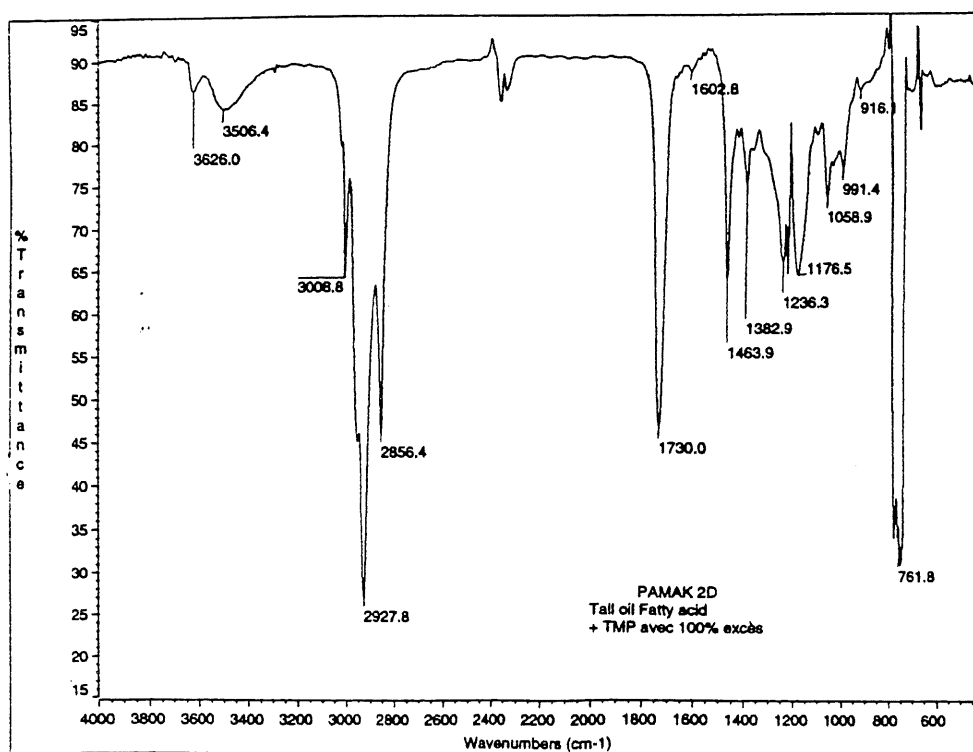
Spectre de l'ester des TOFA avec le NPG



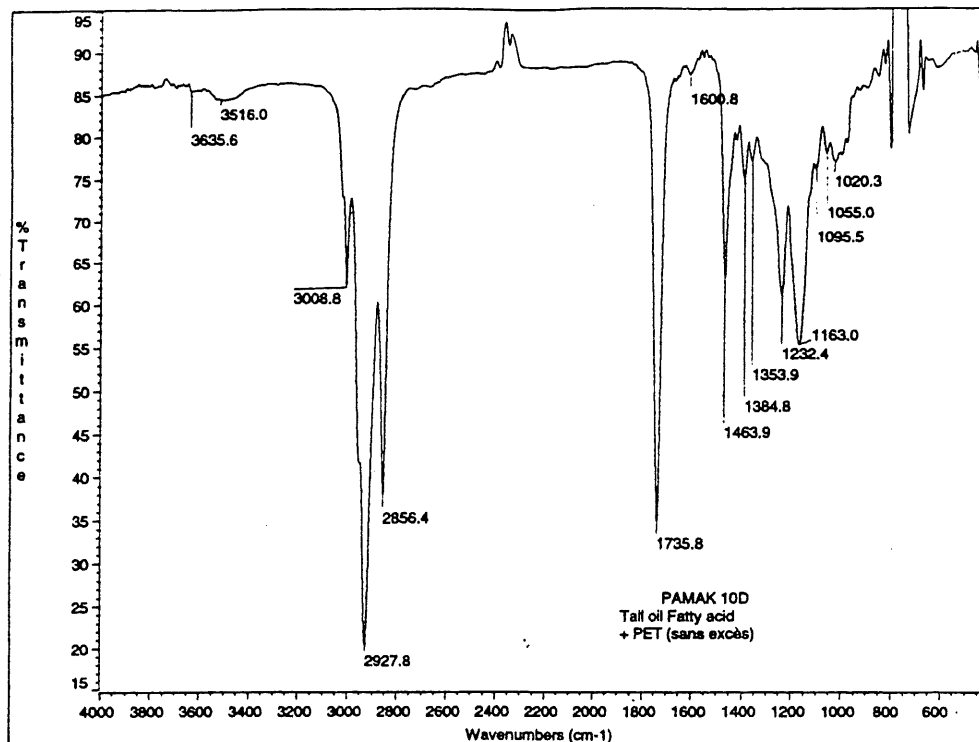
Spectre infrarouge de l'ester des TOFA avec le NPG en excès



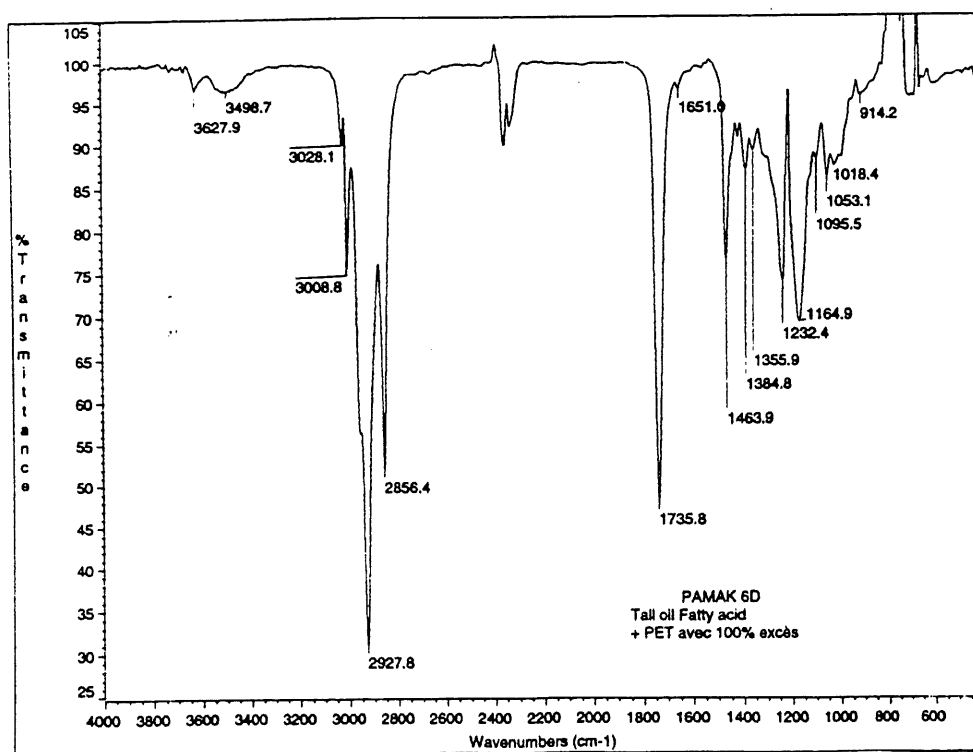
Spectre de l'ester des TOFA avec le TMP



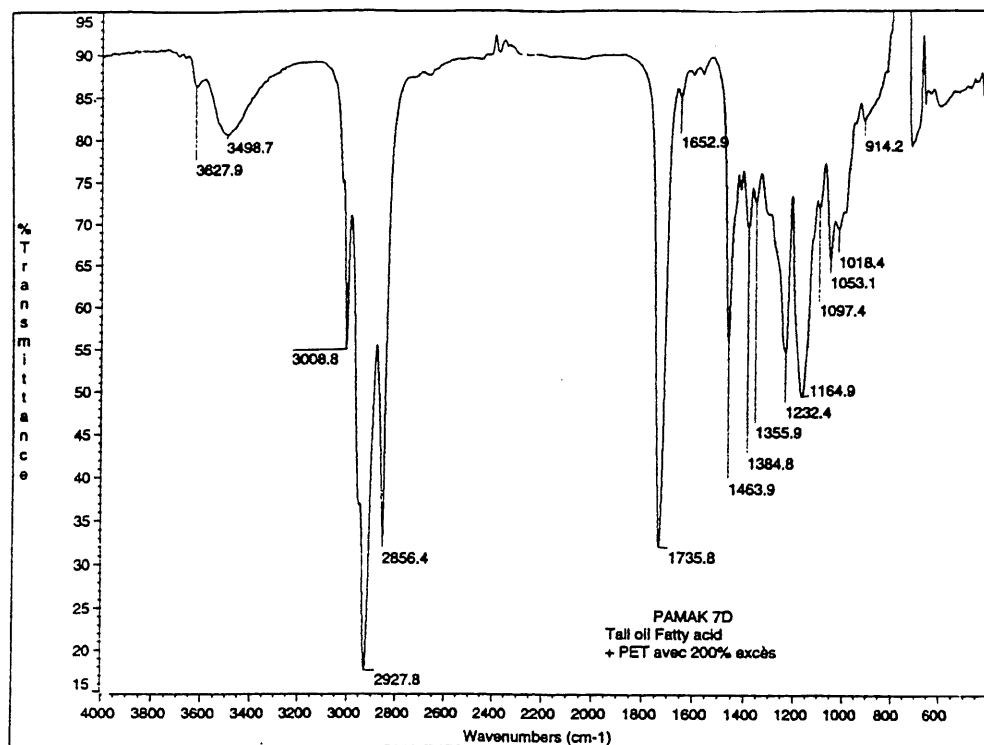
Spectre infrarouge de l'ester des TOFA avec le TMP en excès



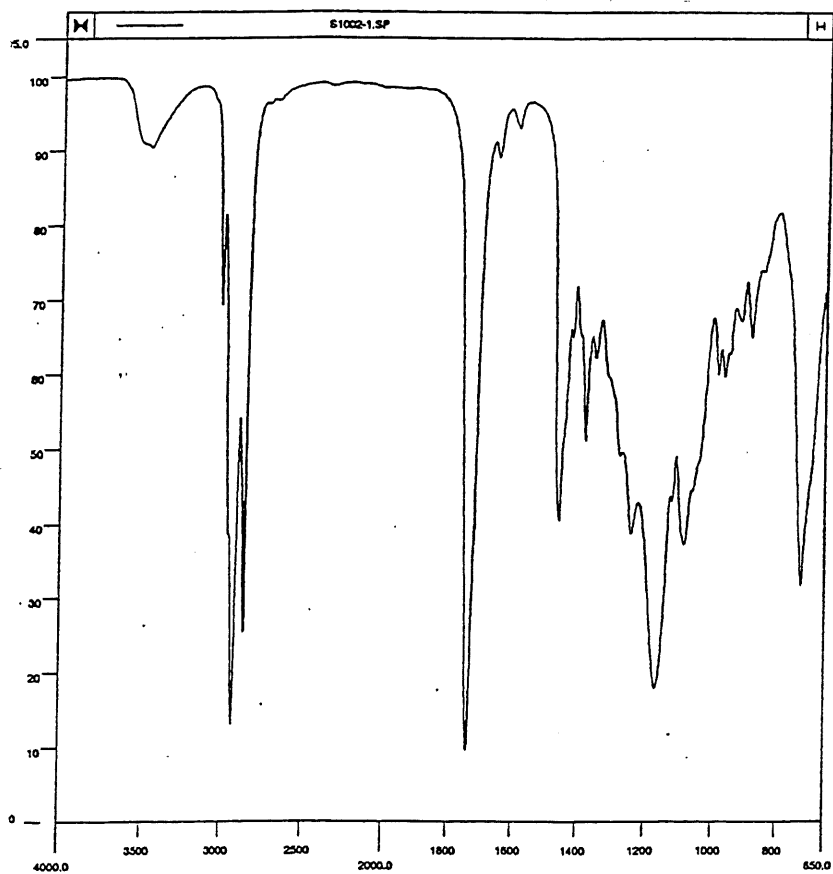
Spectre de l'ester des TOFA avec le PET



Spectre infrarouge de l'ester des TOFA avec le PET et 100% excès



Spectre de l'ester des TOFA avec le PET et 200% excès



Spectre de l'ester des TOFA avec l'éthylène glycol

Références bibliographiques

- AGNELLO, L.A., BARNES, E.O. (sep. 1960) *Tall Oil Ind. Eng. Chem.*, vol. 52, p. 726-732.
- AL WONG (1993) *Tall Oil -Based Cétane Enhancer for Diesel Fuel* 79th Annual Meeting, Technical Section, CPPA, p. A313-A318
- ATKINS, C., BAKER, H., MURPHY, C., ZISMAN, W. (1947) *Ind. Eng. Chem*, vol. 39, 491.
- AYLESWORTH, R., KRABACHJER, B.R., KADESCH, R.G., SONNTAG, N.O. (1963) *Esters of Structurally Stabilized Acids*, USA, Brevet n° 3,074,981.
- BARNES R.S. et FAINMAN M.Z. (1957) *Synthetic Ester Lubricants*, Lubricant Eng., vol. 13, p. 454-458.
- BERTHELOT, M., PEAN DE SAINT GILLES (1862) *Recherches sur les affinités de la formation et de la décomposition des éthers*, Ann. Chim. Phys., vol. 65, p. 385-422.
- BOEHRINGER, R.H. et VAIL, R.E. (juin 1971) *Synthetic Grease Compositions*, Brevet n° 3,585,138, Ohio.
- BOEHRINGER, R.H., WILSON, R.M., EDGEWOOD, KY., MARGESON, M.A. (1974) *Acid-Terminated Hydroxy Ester Compounds As Lubricating Oil Additives*, USA, Brevet n° 3,813,339.
- BOYLAN JACK B. (1986) *Synthetic Base Stocks for Use in Greases*, Ohio, USA, National Lubricating Greases Institut, p. 1-26.
- BRIANT J., DENIS J., PARC G. (1985) *Propriétés rhéologiques des lubrifiants*, Paris, Institut Français du Pétrole TECHNIP, 323 p.
- CHAO, T.S., KJONAAS, M., HOFFMAN, D. (nov. 1968) *Esters synthétiques liquides, ainsi que lubrifiants contenant lesdits esters*, République Française, Brevet n° 1,527,494.
- CHAO, T.S., KJONAAS, M., DEJOVINE, J. (sep. 1978) *Esters From Branched-Chain Acids and Neopentylpolyols and Phenols as Basic Fluids for Synthetic Lubricants*, American Chemical Society, p. 836-845.
- CHEMSEDDINE, B., AUDINOS, R. (1994) *Cinétique de l'estérification de l'acide oléique par le méthanol dans un réacteur à membranes ioniques*, Journal de Chimie Physique, Tome 91, n°2, Paris, p. 223-245.
- COATES, J.P. (1986) *Structural and Chemical Characterization of Neopentyl Polyol Esters by Infrared Spectroscopy*, ASLE, USA, vol. 29, n° 2, p. 185 - 195.

- COHEN, G., MURPHY, C.M., O'REAR, J.G. RAVNER' H. ZISMAN N. A. (1947) *Further Research on Aliphatic Esters: Properties and Lubricant Applications*, NRL Report4066, USA.
- COTTINGTON, R.L., HAROLD R AVNER, P.J. SNIEGOSKI (1971) *Lubricants from Mixed Pentaerythritol Esters of 2-Ethylexanoic and Isostearic Acids*, 26th ASCE Annual Meeting, USA, p. 96 -104.
- CRITCHLEY, S., W., MILES, P. (1965) *Synthetic Lubricants - Selection of Ester Types For Different Temperature Environments*, Synthetic lubricants, p. 21-40.
- DHANUKA, V., MALSHE, V., CHANDALIA, S. (1977) *Kinetics of the Liquid Phase Esterification of Carboxylic Acids with Alcohol in the Presence of Acid Catalysts* Chem. Eng. Sci., vol. 32, p. 551-556.
- DONALD, F., OTHMER and SANJEEV AVANDA RAO (sep. 1950) *n-Butylolate from n-Butyl Alcohol and Oleic Acid*, Industrial and Engineering chemistry, USA, vol 42, n° 9.
- DOUGLASS, S., LANGNER, PARRY et ROLLINSON (1958) *Improvements in or relating to functional fluids particularly suitable as lubricants or hydraulic fluids*, USA, brevet n° 790,281.
- DREW, J., PROPST, M. (1981) *Tall Oil*, Pulp Chemicals Association, New York, 179 p.
- DUANE, F. Z., RUSSELL, J. (1989) *Naval Stores; Production, Chemistry, Utilization*, Pulp Chemicals Association, New York, 1060 p.
- DUKEK W.G., POPKIN A. H. (1962) *Synthetic lubricant*, Reinold publishing corp, New York, USA, p. 151-401.
- DUNLAP, L.H, HASSEL, L.V., JANE, MAXWELL L. (1950) *The Selective Esterification of Tall Oil*, Journal of the American Oil Chemists' Society, Pennsylvania, vol. 27, n° 10, p. 361-366.
- EL-NOAMANY, M., SHAHEEN, F.A., EL-KENANY, O.S., ZAHER, F.A. (1994) *Esterification of Oleic Acid with Isobutanol Using Sulfonic Acid and Amberlite IR-120 Resin as Catalysts, Modelling, Measurement and Control* C, AM SE Press, Vol.43. N° 2, p.27-35.
- ELSAIED, N., GUIRAUD, R. (Fev. 1995) *Estérification de l'Acide Stéarique par des Alcools Légers: Catalyse Homogène par les Titans*, Can. J. Chem. Eng., vol. 73, n°1, p.129-134.
- FOGLER, S.H. (1992) *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Second Edition, New Jersey, 838 p.
- FRANKEL, E. POLLAK, M. (Jan. 1939) Brevets américains 2,143,344 et 2,143,345.

- GOLDSCHMIDT, H. (1895), Chem.Ber., vol. 28, p. 3218.
- GRAYER, F., FAWKES, C. (Dec. 1940), USA, Brevet n° 2,223, 850.
- GRAYER, F.H., FAWKES, C.E. (juillet 1942) *Conversion and Separation of the Constituents of Organic Mixtures Containing Both Fatty and Resin Acids, Particularly Tall Oil*, USA, Brevet n° 2,288,947.
- GULDBERGAND, C.M., WAAGE, P. (1867, 1879) *Étude sur les affinités chimiques*, J. Prakt. Chem., Christiania, vol. 16, n° 69.
- GUPTA, J. (Oct. 1983) *Increasing Crud Tall Oil Yield*, Tappi Journal, vol. 66, n°10, p. 41 - 43.
- HANS, F. (april 1991) *Biodegradable Hydraulic Lubricant an Overview of Current Developments in Central Europe*, SAE Int., the Engineering Society for Advancing Mobility Land Sea Air and Space, USA.
- HERRLINGER, R. (nov. 1954) JAOCS, vol. 31, p. 508.
- HUFF, F. (1948), USA, Brevet n° 2,434,699.
- INGOLD,C.K. (1953) *Structure and Mechanism in Organic Chemistry* ,Cornell University
- JENNIFER , L., Mc CARTHY, BOUDEWIJN,J.R. SCHOLTENS (1991) *Model Esterification of Neopentyl Glycol and Trimethylol Propane with 1,4- Tert-Butyl Benzoic Acid* Journal of Applied Polymer Science, vol.42, p. 2223-2231.
- KASTURI, VIRGINIA, C. (oct.1994) *Performance Testing of Lubricants Based on High Oleic Vegetable Oils*, Synt. Lub., vol. 11, n°3, p.189-206.
- KIRK OTHMER (1982) *Natural Higher Fatty Acids and Their Derivatives*, Encyclopedia of Chemical Technology, p. 239-242.
- KOCH JARLHEINZ, HAAN, BREIZKE, W. (sep-1978) *High Viscosity Neutral Polyester Lubricants*, USA, Brevet n° 4,113,642.
- LABELLE, D., BEAUCHEMIN, D. (Juin 1994) *Les Lubrifiants synthétiques et leurs potentiels d'application*, ART, Québec, vol. 5, n° 18.
- LEGAGNEUR, S. (1939) *Acide azélaïque ou nonanedioïque*, traité de chimie organique, p. 259-263.
- LING, W., GEANKOPLIS, C. (1958) *Liquid-Phase Esterification of Oleic Acid and Isodutyl Alcohol*, Ind. Eng. Chem., vol. 50, n° 6, p. 939-942.

- MAKKONEN, ISMO (march 1993) *Environmentally-Compatible Oils*, Draft Report, Forest Engineering Research Institute of Canada, 61 p.
- MARVIN, W.F. (1954) *Esters Reactions of Fatty Materials*, The Journal of the American Oil Chemist's Society, Minnesota, vol. 31, p. 548-559.
- MENSCHUTKIN, N., (1879), Ann., 195, p. 334-364.
- METER, D. (1964) *Studies on the Turbulent Flow and Viscoelastic Properties of Dilute Non Newtonian Polymer Solutions*, Thèse Université Wisconsin.
- NIEDZIELSKI, EDMUND L. (1975) *Optimization of Bulk Properties of Neopentyl Polyol Ester Lubricants*, American Chemical Society, p.601-611.
- OSTWALD, W. (1895), J. Prakt. Chem., vol. 30, p. 93.
- KIRK-OTHMER, (1982) *Tall oil and Fatty Acids*, Encyclopedia of Chemical Tehnology, vol. 22, p. 531-540 et p. 239-242.
- RAMASWAMY, S., PACURI, B.R., (1972) *Kinetics of Esterification of Oleic Acid with Isobutyl Using Sulfuric Acid as Catalyst* Indian Journal of Technology, vol.10, n° 11, p. 400-403.
- SANCHEZ, N., COTERON, A., MARTINEZ, M., and ARCIEL, J. (1992) *Kinetic Analysis and Modeling of the Esterification of Oleic Acid and Oleyl Alcohol Using Cobalt Chloride as Catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res., Vol 31, N° 8, p. 1985-1988.
- SHAHA - MAJID, HOSSAIN, M., SHAHABUDIN, M. (1982) *Studies on the Catalytic Effet of the Twitchell Reagent on Esterification, Part I: Effet of the Change of Reaction CDT and Length of the Reacting*, Bangladesh J. Sci. Ind. Res., n° 1-2.
- SMIDRKAL, J., FILIP, V. (Jan-fev 1994) *Esterification of Rapeseed Oil Fatty Acids with Monohydroxy Alcohols*, Revue Française des Corps Gras, Étude et Recherche n°2, Prague, p. 9-11.
- SMITH, H. A. (1939), J. Am. Chem. Soc., 61, 254-260.
- SNIEGOSKI, P.J. (1969) *Determination of the Ester Composition of Neopentyl Polyol Ester Lubricants*, ASLE, vol. 12, Washington, p. 273 - 279.
- STAVINOHA, G.E., EODOR, F.M. NEWMAN, LESTZ, S.J. (1977) *Analytical Characterization of Synthetic Lubricants*, ASLE, Texas, vol. 21, n°3, p. 217 - 225.
- STURWOLD, R., BARRETT, F.O. (oct. 1973) *Ester Lubricant Composition*, USA, Brevet n° 3,769,215.

- STURWOLD, R., MARK, A. WILLIAMS (about 1978) *Amino-Amide Lubricants Derived from Polymeric Fatty Acids and Poly(oxyethylene) Diamines*, USA, Brevet n° 4,107,061.
- SZYDYWAR, J. (1984) *Ester Base Stocks*, Journal of Synthetic Lubrication, vol. 1, n°2, p. 153-169.
- TAKABASHI, K., SHIBAGAKI, K., MATSHUSITO, H., (1989) *The Esterification of Carboxylic Acid with Alcohol over Hydrous Zirconium Oxide* Bull.Chem.Soc.Jpn. 62, p. 2353-2361.
- THOMAS G. SMITH (1962) *Synthetic lubricant* Reinold publishing corp., New York, p. 388-401.
- UNNIKRISHNAN,R., KRISHNA, K.T. (1987) *Kinetics of Esterification of Oleic Acid and Mixtures of Fatty Acids with Methanol Using Sulphuric Acid and p-Toluene Sulphonic Acid as Catalysts*, Indian Journal of Technology , Vol. 25, p. 477-479.
- URTEAGER, L. (1986) *Estudio de la Cinética de la Réaction de Estérification entre el Acido Actanoico y el Alcohol n-Octanol*, M.S Thesis, Madrid.
- VAN DER WAAL, G. (1985) *The Relation Between the Chemical Structure of Ester Base Fluids and their Influence on Elastomer Seals, and Wear Characteristics*, Journal of Synthetic Lubrication, vol. 1, n°4, p. 280-301.
- VAN DER WAAL, G. , KENBEEK, D. (1993) *Testing, Application and Future Development of Environmentalaly Friendly Ester Base Fluids*, Journal of Synthetic Lubrication, vol. 10, n° 1, p. 67-83.
- VENTAKATARAMANI, P.S., KALRA, S.L., RAMAN, S.V., SRIVASTAVA, H.C (1989) *Synthesis, Evaluation and Applications of Complex Esters as Lubricants*, Journal of Synthetic Lubrication, vol. 5, n° 4, India, p. 271 - 289.
- WILFRED, C., CHRISTIE, J.G. (avril 1958) *Liquid-Phase Esterification of Oleic Acid and Isobutyl Alcohol*, Industrial and Engineering Chemistry, Ohio, vol. 50, n° 6, p. 939-942.
- ZACHARY, L.G., BAJAK, H.W., EVELINE, F.J. (1965) *Tall oil and its uses; tall oil products*, Pulp Chemical Association, New York City, 136 p.
- ZHOU, M., GILOT, B., DOMENECH, S. (1984) *Modélisation d'un réacteur d'estérification. Partie I: Estérification de l'acide oléique par le méthanol. Détermination des données thermodynamiques et cinétiques*, Entropie n° 120, France, p. 3-28.
- ZORN,H. (octobre 1955) *Einige wissenschaftliche Grundlagen der modernen Schmierstoffchemie*, Erdol und Kohle, Allemagne, vol. 6, n° 6, p. 414-419.